

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 6月23日

出願番号  
Application Number:

特願2000-190326

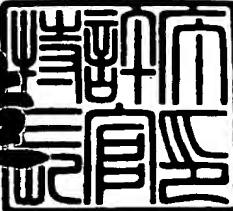
出願人  
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

2001年 3月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3018804

【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ-0048

【提出日】 平成12年 6月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 8/40

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 石川 俊一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 矢吹 嘉治

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代表者】 宗雪 雅幸

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特2000-190326

【包括委任状番号】 9907443

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 可逆消色性着色層を有する感光材料及びこれを用いた画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 25°Cでは着色しているが、消色開始温度(T)以上の温度で消色し、且つ、その色の濃度変化が可逆である可逆消色性着色層を支持体上に有する感光材料であって、前記消色開始温度(T)が50°C以上、120°C以下であることを特徴とする感光材料。

【請求項2】 請求項1に記載の感光材料において、前記可逆消色性着色層が、少なくとも(1)電子供与性呈色性有機化合物、(2)フェノール性水酸基を有する化合物及び(3)アルコール類、エステル類、ケトン類、またはエーテル類より選ばれる化合物を含むことを特徴とする感光材料。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の感光材料において、ハロゲン化銀、色素供与性化合物及びバインダーを含む感光層を有する撮影用ハロゲン化銀感光材料。

【請求項4】 請求項3に記載の感光材料において、前記感光層が、さらに有機銀塩を含む熱現像感光材料。

【請求項5】 請求項3又は4に記載の感光材料を像様露光し、現像した後、前記感光材料上に得られた画像情報を、スキャナーにより消色開始温度(T)以上の温度で読み取り、画像データを作成することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、処理前の過酷な保存条件においても機能を失うことがなく、必要な時には容易に消色することができる着色層を有する感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

感光材料においては、特定の波長を吸収させる目的で感光性ハロゲン化銀乳剤層または別の層を着色するしづらしづ行われる。

## 【0003】

例えば、ハロゲン化銀乳剤層に入射すべき光の分光組成を制御する必要がある時、写真感光材料上の乳剤層よりも支持体から遠い側に着色層が設けられる。このような着色層はフィルター層とも呼ばれる。重層カラー感光材料のごとく写真乳剤層が複数ある場合にはフィルター層がそれらの中間に位置することもある。

## 【0004】

また、乳剤層を通過する際、或いは透過後に散乱された光が、乳剤層と支持体の界面、或いは乳剤層と反対側の感光材料の表面で反射されて再び乳剤層に入射する現象に起因する画像のボケ、即ちハレーションを防止することを目的として、乳剤層と支持体の間、或いは支持体の乳剤層とは反対の面に着色層を設けることが行われる。このような着色層はハレーション防止層と呼ばれる。重層カラー感光材料の場合は各層の中間にハレーション防止層が置かれることもある。

## 【0005】

これらの着色層は、露光時にのみ必要であり、その後は不要である。特に、感光材料上に得られた画像情報をスキャナーで読み取る場合、読み取り波長に着色層の吸収があると、高濃度の情報を読み取る必要が生じ、ノイズの原因となるため、少なくともその一部を脱色することが好ましい。

## 【0006】

従来の湿式処理感光材料では露光後の液体処理により脱色することができるが、乾式処理の場合にはそのような処理ができないので他の手段により消色するような仕組みが必要となる。

## 【0007】

乾式処理感光材料での着色層の消色については、いくつかの方式が提案されている。今までに提案されているものとしては、

(1) 米国特許第3,769,019号、同第3,821,001号、同第4,033,948号、同第4,088,497号、同第4,153,463号、同第4,283,487号各明細書及び特開昭52-139136号、同53-132334号、同54-56818号、同57-16060号、同59-182436号各公報に記載されているような熱で脱色する染料、或いは米国特許第4,347,401号に記載の加熱時に対塩から発生する腐蝕性ガスにより消色する染料を含有する着色層をハレーショ

ン防止層として用いる方法、

(2) 着色層に熱によるカルバニオン発生剤と染料を共存させて加熱時に消色させる方法（米国特許第5,135,842号、同5,258,274号、同5,314,795号、同5,324,627号、同5,384,237号、欧州特許605286号、特開平6-222504号、同7-199409号に記載）、

(3) 米国特許第3,984,248号及び特開昭54-17833号公報に記載のo-ニトロアリリデン染料、又はo-ニトロ-o-アザアリリデン染料、米国特許第3,770,451号に記載のN-O結合開裂性染料、特開平2-229864号に記載のクロミニウム型シアニン染料、特開昭59-164549号に記載のヨードニウム塩を対イオンとして含有するアニオン性染料といった光消色性染料を含む着色層をハレーション防止層として用いる方法、

(4) 着色層に感光性含ハロゲン化合物（特開昭57-20734号、特開昭57-68831号に記載）、アジド類（特開昭63-146028号に記載）、ケトン系増感剤（特開昭50-10618号に記載）、メソイオン化合物（米国特許第4,548,895号に記載）、ヨードニウム化合物（米国特許第4,701,402号に記載）これら化合物に光照射及び／または加熱することにより生じる活性種と反応して、或いはこれらの化合物の励起状態と相互作用して消色するような染料を共存させる方法等がある。

#### 【0008】

上記の(1)及び(2)は加熱時に消色する系である。この場合は熱現像時に消色することができるため、方法としては簡易である。しかし、これらの方法では保存中に消色反応が起こってしまい、必要な時に機能を発現させることができなくなる可能性がある。例えば、アマチュア撮影用の感光材料の場合、保存環境は劣悪であり、例として真夏の車の中に感光材料が放置されると、相当な高温になるので、上記の加熱時に消色反応によって消色する方法では、使用前に着色層が消色してしまう恐れがある。

#### 【0009】

一方、(3)及び(4)は光で消色させるため、上記の問題は緩和される。しかし、消色に大量の輻射線が必要であるため、熱現像感光層に光変色が起こる可能性があつたり、処理に時間がかかる問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、処理前の過酷な保存条件においても機能を失うことがなく、必要な時には容易に消色することができる着色層を有する感光材料を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み銳意研究の結果、本発明者らは、25°Cでは着色しているが、消色開始温度(T)以上の温度で消色し、且つ、その色の濃度変化が可逆である可逆消色性着色層を支持体上に有する感光材料であって、前記消色開始温度(T)を50°C以上、120°C以下とすることにより、アマチュアの撮影用感光材料のように過酷な保存条件におかれる場合においてもその機能を失うことがなく、必要時には容易に消色できる感光材料を得られることを見出し、本発明に想到した。

【0012】

すなわち、本発明の感光材料は、消色開始温度(T)が50°C以上、120°C以下の可逆消色性着色層を設けたことを特徴とする。消色開始温度(T)が50°C以上、120°C以下の範囲にあるため、感光材料が通常使用される常温付近では着色しており、その機能（フィルター機能、ハレーション防止機能、イラジエーション防止機能など）を十分に発現できる。また、本発明の感光材料を、高温下で保存した場合、保存中に消色することもあるが、実際に使用される時（常温付近）には再び着色し、機能を発現できる。そして、感光材料上の画像情報をスキャナーで読み取る場合は温度を上げて、容易に消色させることができる。

【0013】

また、本発明の画像形成方法は、本発明の感光材料を現像した後、感光材料上に得られた画像情報を、スキャナーにより消色開始温度(T)以上の温度で読み取り、画像データを作成することを特徴とする。

【0014】

本発明は下記条件を満たすことにより、一層優れた感光材料が得られる。

【0015】

[1] 前記可逆消色性着色層は、少なくとも(1)電子供与性呈色性有機化合物、(2)フェノール性水酸基を有する化合物及び(3)アルコール類、エステル類、ケトン類、またはエーテル類より選ばれる化合物を含むことが好ましい。

## 【0016】

[2] 撮影用ハロゲン化銀感光材料として使用する場合は、ハロゲン化銀、色素供与性化合物及びバインダーを含む感光層を設けることが好ましい。

## 【0017】

[3] 熱現像感光材料として使用する場合は、前記感光層が、さらに有機銀塩を含むことが好ましい。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

## [I] 感光材料

本発明の感光材料は、25°Cでは着色しているが、消色開始温度(T)以上の温度では少なくともその一部が消色し、その変化が可逆であるような可逆消色性着色層を有する。なお、本願明細書において、「消色開始温度(T)」とは徐々に昇温した時、25°Cにおける色の濃度の半分以下になる温度を意味する。具体的には、可視の波長領域である400nm～700nmにおける25°Cでの最大吸収波長での光吸収率が半分以下になることを意味する。また、「可逆」とは、一旦消色したものを再度25°Cに戻した場合、復色して元の濃度の80%以上になることを意味する。

## 【0019】

本発明において可逆消色性着色層は、感光材料が通常使用される常温付近では着色しているため、その機能（フィルター機能、ハレーション防止機能、イラジエーション防止機能など）を十分に発現できる。本発明の感光材料は、保存中は高温にかかる場合もあり、その際は消色することもあるが、実際に使用される時（常温付近）には再び着色し、機能を発現できる。そして、感光材料上の画像情報をスキャナーで読み取る場合は温度を上げて、消色した状態で読み取れば良い。

## 【0020】

本発明の感光材料は、支持体上にハロゲン化乳剤を塗布して少なくとも1層の

感光層を設けたものであり、感光層の間及び最上層、最下層には、保護層、下塗り層、中間層、イエローフィルター層、ハレーション防止層などの各種の非感光層を設けても良く、支持体の反対側にはバック層などの種々の補助層を設けることができる。

## 【0021】

本発明において可逆消色性着色層は、感光層の他、親水性コロイド層（中間層、保護層、ハレーション防止層、バック層など）の何れにも使用することができ、単一の層に使用しても複数の層に使用してもよい。特に、フィルター層（中間層）及び／又はハレーション防止層を可逆消色性着色層とすることが好ましい。

## 【0022】

本発明の好ましい態様によれば、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる高感度乳剤層及び低感度乳剤層を積層してなる単位感光層を少なくとも一組以上形成することが好ましい。また、本発明の感光材料をカラー写真感光材料に用いる場合、一般に単位感光層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に設置されることが好ましい。

## 【0023】

以下、本発明の感光材料の各層について詳細に説明する。なお、形式上、可逆消色性着色層と各層を別々に説明するが、可逆消色性着色層はいずれの層でもよく、例えば感光層が可逆消色性着色層であってもよいし、中間層が可逆消色性着色層であってもよい。

## 【0024】

## [A] 可逆消色性着色層

可逆消色性着色層は、少なくとも(1)電子供与性呈色性有機化合物と、(2)フェノール性水酸基を有する化合物及び(3)アルコール類、エステル類、ケトン類、またはエーテル類より選んだ少なくとも1種の消色剤を含む。可逆消色性着色層は、感光層の他、中間層、保護層、ハレーション防止層、バック層などの何れの層に適用しても良いが、特に、フィルター層（中間層）、ハレーション防止層を可逆消色性着色層とすることが好ましい。

## 【0025】

## (1) 電子供与性呈色性有機化合物

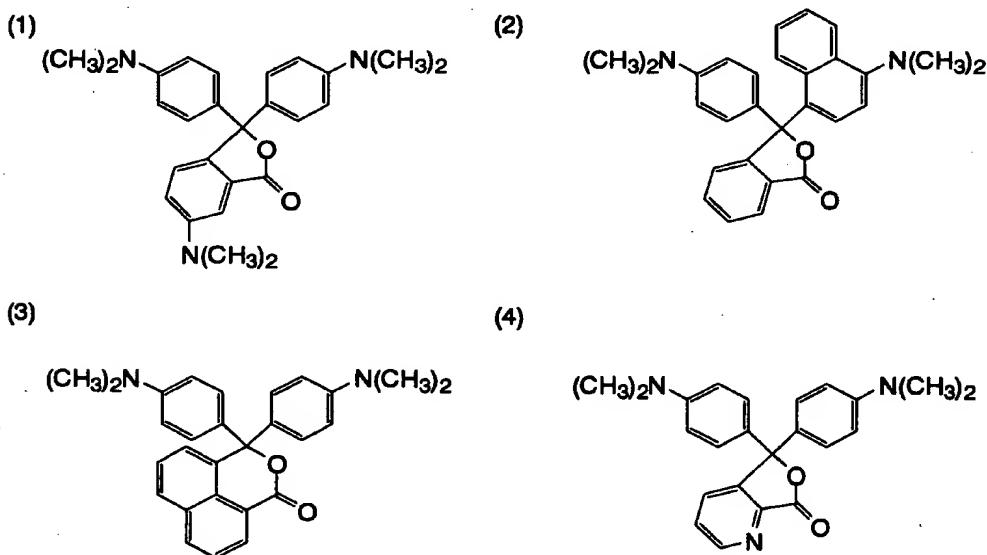
本発明に用いられる電子供与性呈色性有機化合物としては特に制限はなく、公知の物質を含む様々な物質を用いることができる。公知の電子供与性呈色性有機化合物については、森賀、吉田「染料と薬品」9,84頁（化成品工業協会、1964）：「新版染料便覧」242頁（丸善、1970）；R.Garner「Reports on the Progress of Appl. Chem.」56, 199頁（1971）；「染料と薬品」19,230頁（化成品工業協会、1974）；「色材」62,288頁（1989）；「染色工業」32,208等に記載がある。電子供与性呈色性有機化合物は、構造的にいくつかの系に分類できる。本発明の感光材料に好ましく用いられる系としては、ジアリールフタリド系、フルオラン系、インドリルフタリド系、アシルロイコアジン系、ロイコオーラミン系、スピロピラン系、ローダミンラクタム系、トリアリールメタン系、クロメン系などを挙げることができる。以下に本発明の感光材料に用いることができる電子供与性呈色性有機化合物の代表的な具体例について構造別に分類してからその構造式を示す。

【0026】

## (1) ジアリールフタリド系

【0027】

【化1】



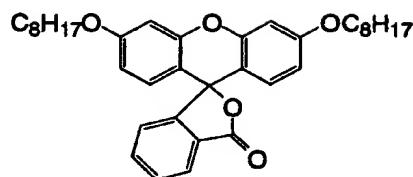
【0028】

(a) フルオラン系

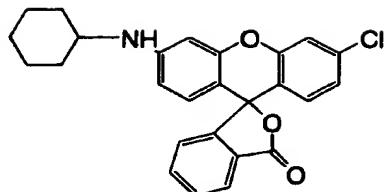
【0029】

【化2】

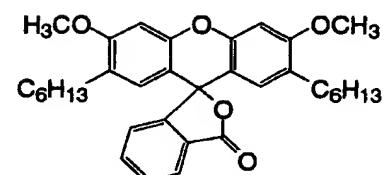
(5)



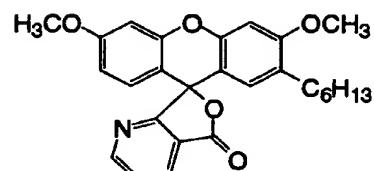
(6)



(7)



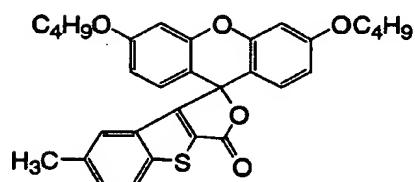
(8)



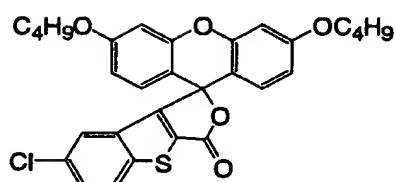
【0030】

【化3】

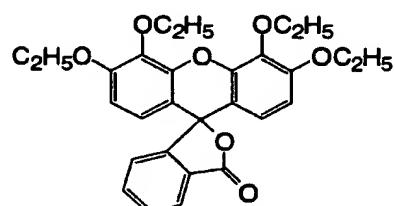
(9)



(10)



(11)



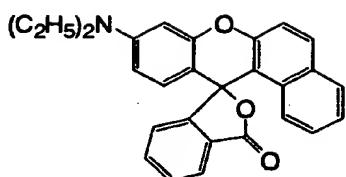
(12)



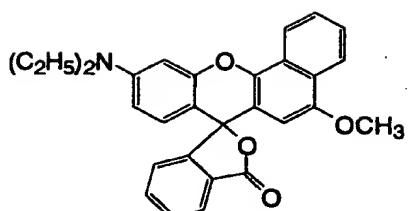
【0031】

【化4】

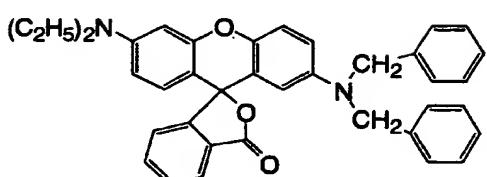
(13)



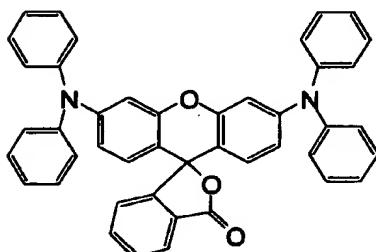
(14)



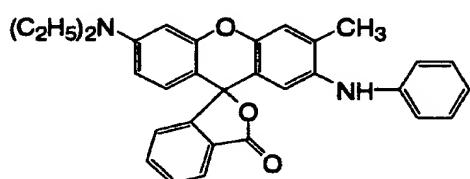
(15)



(16)



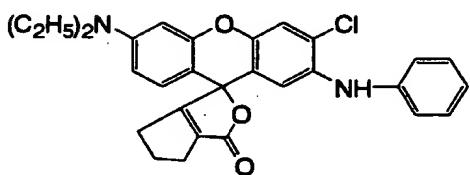
(17)



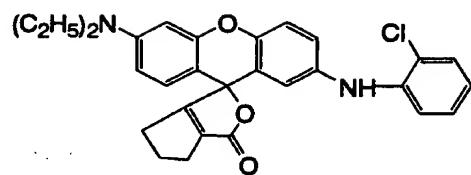
【0032】

【化5】

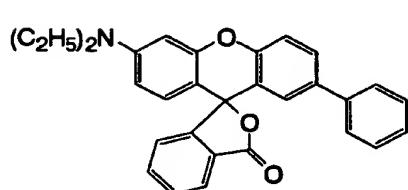
(18)



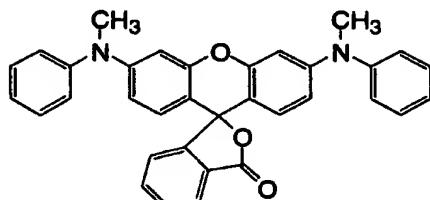
(19)



(20)



(21)

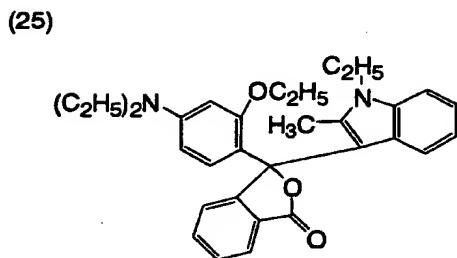
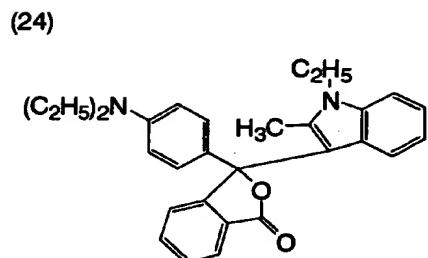
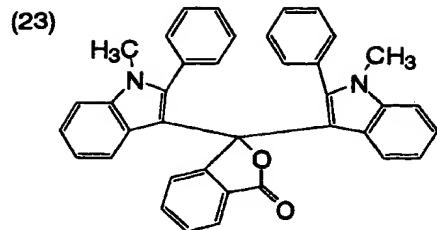
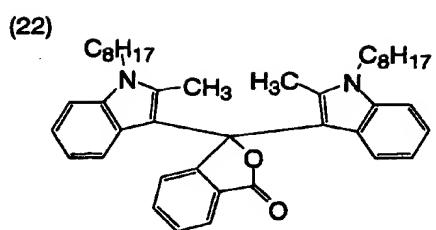


【0033】

(A) インドリルフタリド系

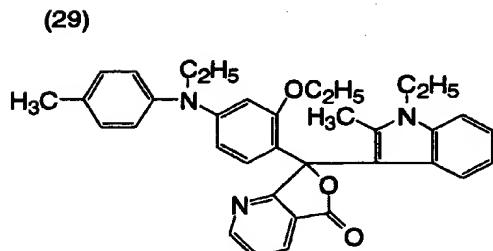
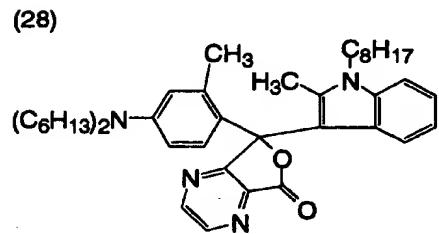
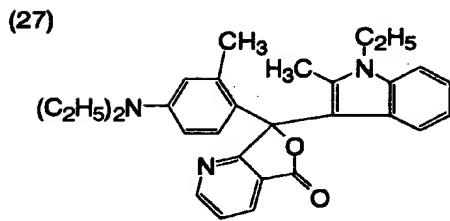
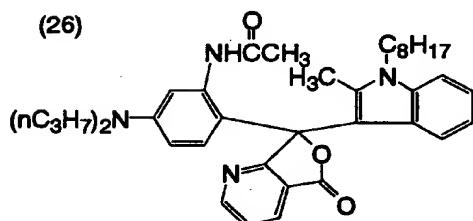
【0034】

【化6】



【0035】

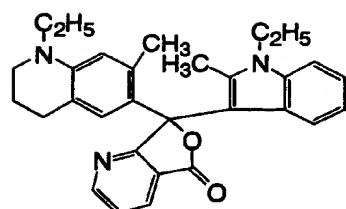
【化7】



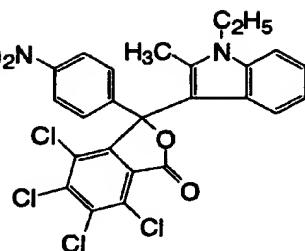
【0036】

【化8】

(30)



(31)



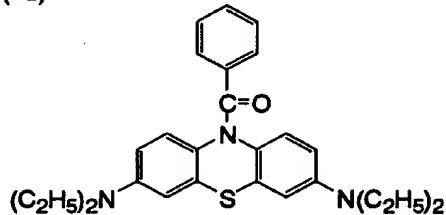
【0037】

(ニ) アシルロイコアジン系

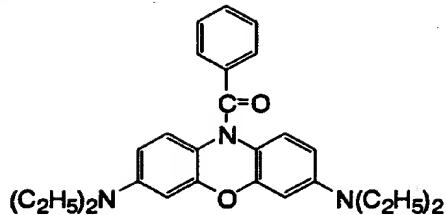
【0038】

【化9】

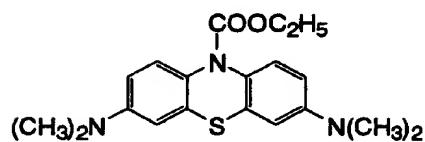
(32)



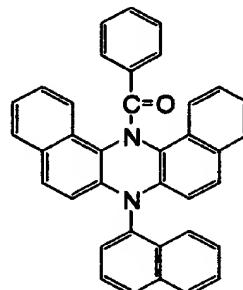
(33)



(34)



(35)



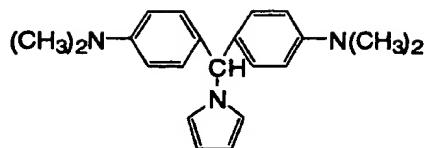
【0039】

(ホ) ロイコオーラミン系

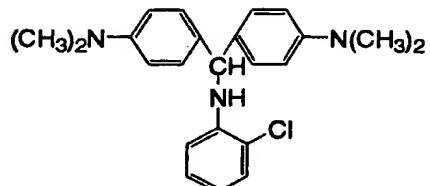
【0040】

〔化 10〕

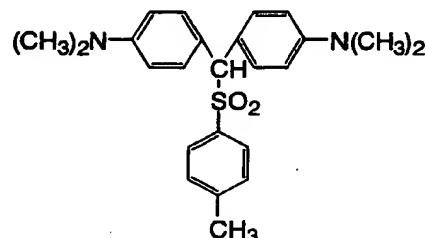
(36)



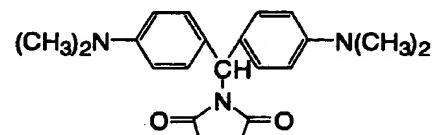
(37)



(38)



(39)



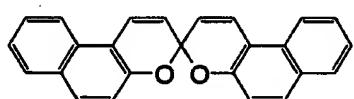
[0 0 4 1]

#### (八) スピロピラン系

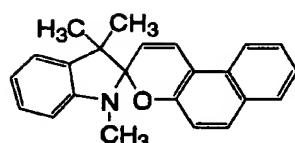
[0 0 4 2]

【化 1 1】

(40)



(41)



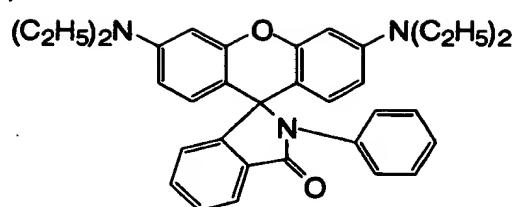
[0 0 4 3]

(ト) ローダミンラクタム系

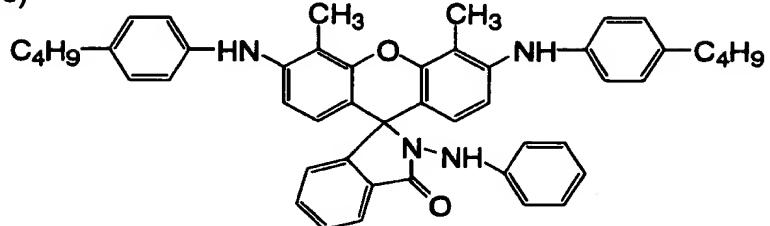
[0 0 4 4]

【化12】

(42)



(43)



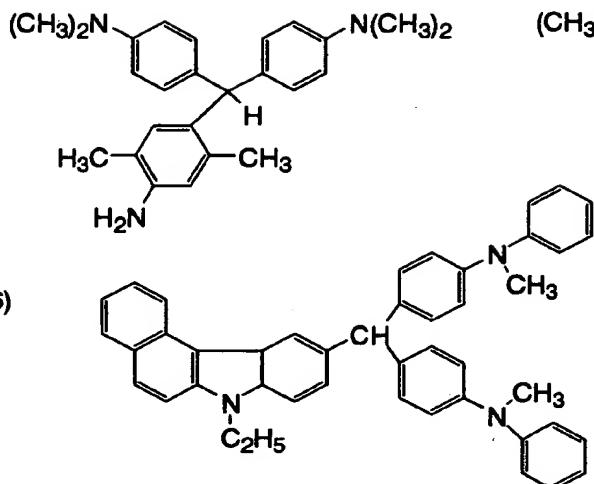
【0045】

(+) トリアリールメタン系

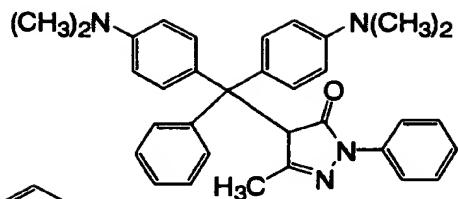
【0046】

【化13】

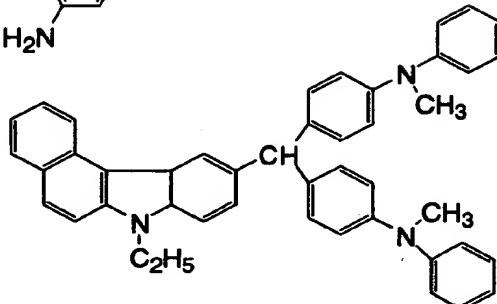
(44)



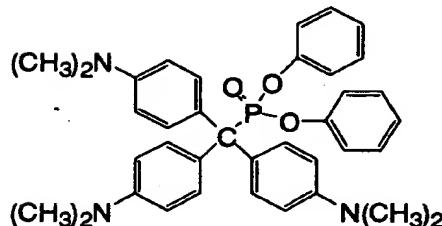
(45)



(46)



(47)



【0047】

(リ) クロメン系

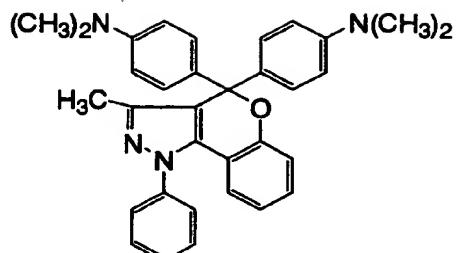
【0048】

## 【化14】

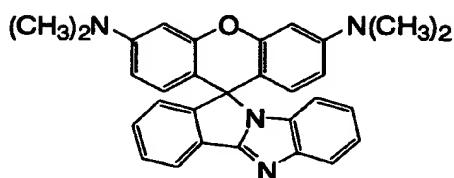
(48)



(49)



(50)



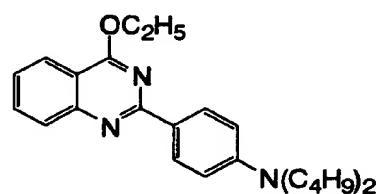
## 【0049】

(々) その他の系

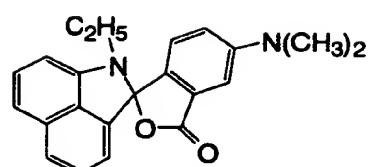
## 【0050】

## 【化15】

(51)



(52)



(53)



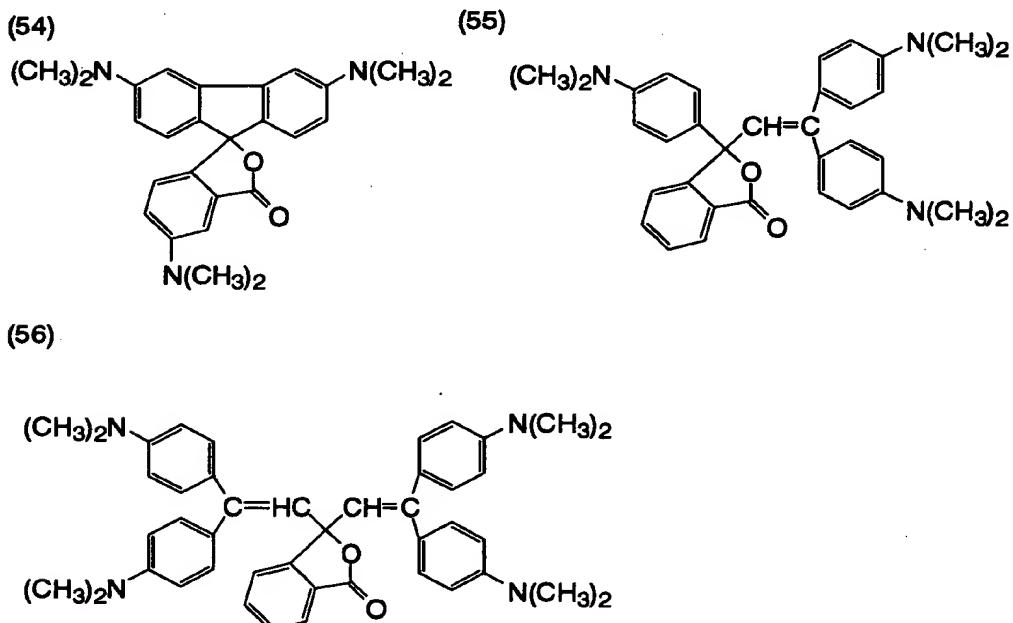
## 【0051】

近年、半導体レーザーなどのレーザー光源が急速に普及しているが、これらの

光源を用いた場合には、620nmよりも長波の領域で発色する電子供与性呈色性有機化合物を用いることができる。この様な電子供与性呈色性有機化合物のうち2位と3位が環状構造有する2,6-ジアミノフルオラン化合物については特開平3-14878号、同3-244587号、同4-173288号、p-フェニレンジアミン部を置換基に持つフルオラン化合物については特開昭61-284485号、特開平3-239587号、チオフルオラン化合物については特開昭52-106873号、3,3-ビス(4-置換アミノフェニル)アザフタリド化合物については特開平5-139026号、同5-179151号、ビニル基を有するフタリド化合物については特公昭58-5940号、同58-27825号、同62-24365号、フルオレン化合物については特開昭63-94878号、特開平3-202386号、ビニル基を有するスルホニルメタン化合物については特開昭60-230890号、同60-231766号、フェノチアジンあるいはフェノキサジン環を有する化合物については特開昭63-199268号に記載されている。具体例としては下記のような電子供与性呈色性有機化合物を挙げることができる。

【0052】

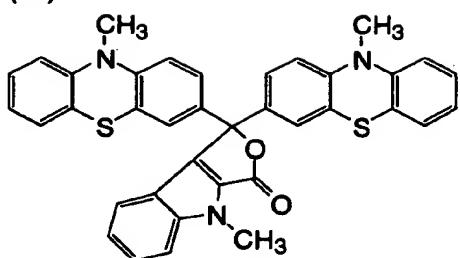
【化16】



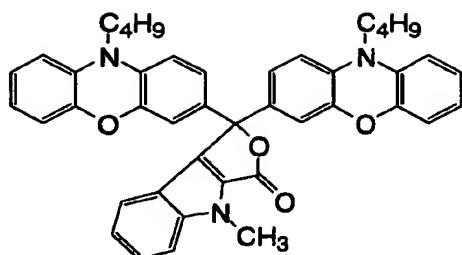
【0053】

【化17】

(57)



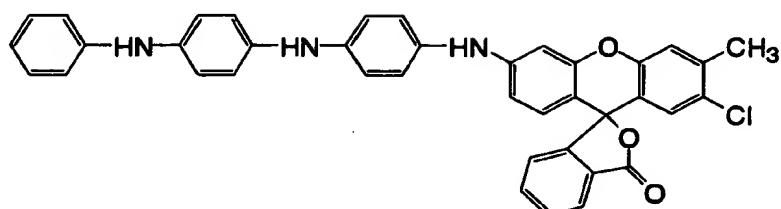
(58)



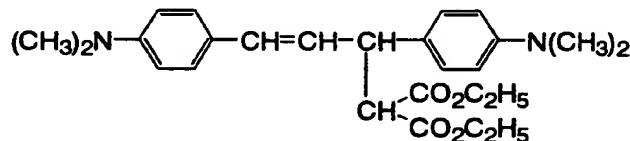
【0054】

【化18】

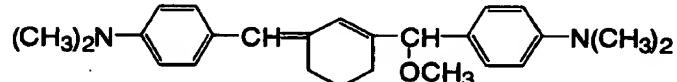
(59)



(60)



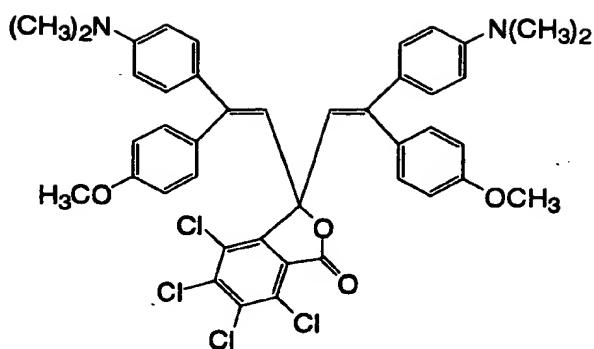
(61)



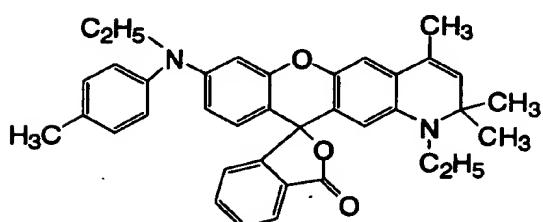
【0055】

【化19】

(62)

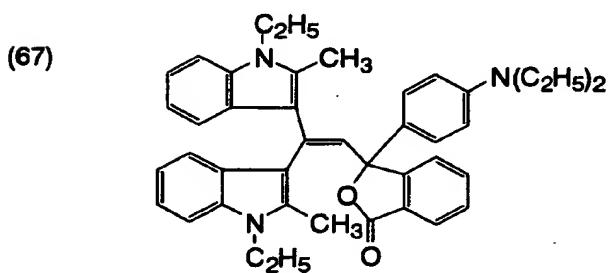
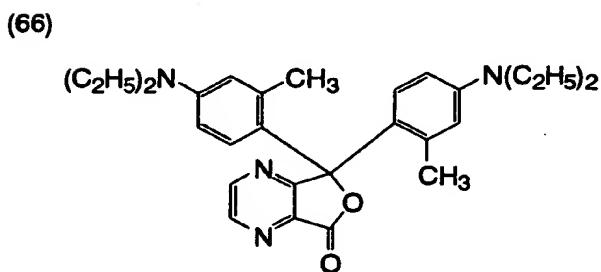
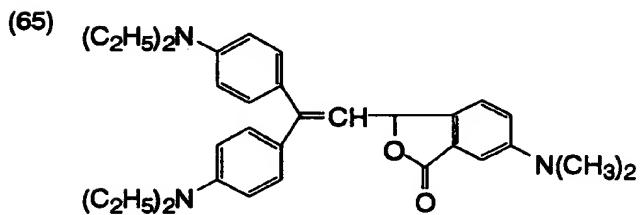
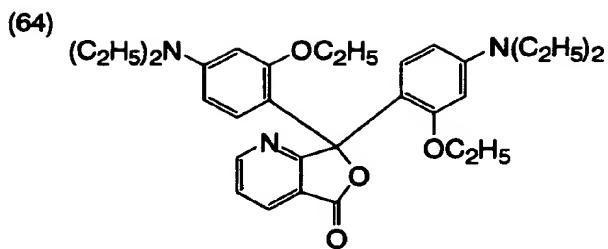


(63)



【0056】

【化20】



【0057】

以上の具体例は、電子供与性呈色性有機化合物の一部であり、本発明に用いられる電子供与性呈色性有機化合物はこれらに限定されるものではない。電子供与性呈色性有機化合物は、1種類でも良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0058】

## (2) フェノール系顕色剤

次に、可逆消色性着色層に用いられるフェノール性水酸基を有する化合物（フェノール類）について述べる。これらの化合物は顕色剤として働くものである。フ

エノール類には、一価フェノール、二価フェノールおよび多価フェノールがあり、さらにベンゼン環の置換基としてアルキル基、アリール基、アシル基、アルゴキシカルボニル基、カルボキシ基及びそのエステル又はアミド基、ハロゲン等を有するもの及びビス型、トリス型フェノール等がある。

## 【0059】

フェノール系顕色剤としては、フェノール、o-クレゾール、ターシャリーブチルフェノール、ノニルフェノール、n-オクチルフェノール、n-ドデシルフェノール、n-ステアリルフェノール、p-クロロフェノール、p-ブロモフェノール、o-フェニルフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸n-ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸n-オクチル、p-ヒドロキシ安息香酸n-ドデシル、レゾルシン、没食子酸ドデシル、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1-フェニル-1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチルプロピオネート、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、2,2-チオビス(6-ターシャリーブチル-3-メチルフェノール)、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ヘキサン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ヘプタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-オクタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ノナン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-デカン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ドデカン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ノナン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-4-メチルブタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ヘプタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ヘキサン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ヘプタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-オクタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ノナン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ドデカン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)

ル) n-ヘプタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル) n-ノナン、1,1-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル) n-ヘキサン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン等があげられる。これらのフェノール系顔色剤は、1種類でも良いし、2種類以上を併用しても良い。

## 【0060】

## (3) 消色剤

次に可逆消色性着色層に用いられる消色剤について述べる。消色剤としては、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類を用いることができる。これらの化合物は、高温において消色剤として働くものである。

## 【0061】

## (1) アルコール類

アルコール類の好ましい例としては、以下のものを挙げることができる。デカン1-オール、ウンデカン1-オール、ラウリルアルコール、トリデカン1-オール、ミリスチルアルコール、ペンタデカン1-オール、セチルアルコール、ヘプタデカン1-オール、ステアリルアルコール、オクタデカン2-オール、エイコサン1-オール、ドコサン1-オール、6-(パーカルオロ-7-メチルオクチル) ヘキサノール、シクロドデカノール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロドデカンジオール、ステロール化合物（例えば、コレステロール、スチグマステロール、プレグネノロン、メチルアンドロステンジオール、エストラジオール、ベンゾエート、エピアンドロステン、ステノロン、 $\beta$ -シトステロール、プレグネノロンアセテート、 $\beta$ -コレスタロール、5,16-プレグナジエン-3 $\beta$ -オール-20-オン、5 $\alpha$ -プレグネン-3 $\beta$ -オール-20-オン、5-プレグネン-3 $\beta$ ,17-ジオール-20-オン21-アセテート、5-プレグネン-3 $\beta$ ,17-ジオール-20-オン17-アセテート、5-プレグネン-3 $\beta$ ,21-ジオール-20-オン21-アセテート、5-プレグネン-3 $\beta$ ,17-ジオール、ジアセテート、ロコゲニン、チゴゲニン、エスマラゲニン、ヘコゲニン、ジオスゲニン）、糖類及びその誘導体（例えばグルコース、サツカロース）、環状構造を有するアルコール類（例えば1,2:5,6-ジイソプロピリデン-D-マンニトール）が挙げられる。

## 【0062】

## (口) エステル類

本発明に適用するエステル類は下記(a)～(d)に大別される。

- (a) 一価の脂肪酸と、脂肪族一価アルコール又は脂環を有する一価のアルコールからなる総炭素数が10以上エステル類
- (b) 脂肪族二価又は多価カルボン酸と、脂肪族一価アルコールまたは脂環を有する一価のアルコールからなる総炭素数2以上の多塩基酸エステル類
- (c) 脂肪族二価または多価アルコールと一価の脂肪酸からなる総炭素数26以上のエステル類
- (d) 芳香環を有する二価アルコールと一価の脂肪酸からなる総炭素数28以上のエステル類

## 【0063】

前記(a)の一価の脂肪酸と、脂肪族一価アルコールまたは脂環を有する1価のアルコールからなる総炭素数が10以上エステル類を以下に例示する。カプリル酸エチル、カプリル酸n-ブチル、カプリル酸n-オクチル、カプリル酸ラウリル、カプリル酸セチル、カプリル酸ステアリル、カプリン酸n-ブチル、カプリン酸n-ヘキシル、カプリン酸ミリスチル、カプリン酸ドコシル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸2-エチルヘキシル、ラウリン酸n-デシル、ラウリン酸ステアリル、ミリスチン酸エチル、ミリスチン酸3-メチルブチル、ミリスチン酸2-メチルペンチル、ミリスチン酸n-デシル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸ステアリル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸ネオペンチル、パルミチン酸n-ノニル、パルミチン酸n-ウンデシル、パルミチン酸ラウリル、パルミチン酸ミリスチル、パルミチン酸セチル、パルミチン酸ステアリル、パルミチン酸シクロヘキシル、パルミチン酸シクロヘキシルメチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸n-プロピル、ステアリン酸n-ブチル、ステアリン酸n-アミル、ステアリン酸2-メチルブチル、ステアリン酸n-ヘキシル、ステアリン酸n-ヘプチル、ステアリン酸3,5,5-トリメチルヘキシル、ステアリン酸n-オクチル、ステアリン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸n-ノニル、ステアリン酸n-デシル、ステアリン酸n-ウンデシル、ステアリン酸ラウリル、ステアリン酸n-トリデシル、ステアリン酸ミリスチル、ステアリン酸n-ペンダデシル、ステアリン酸セチル、ステアリ

ン酸ステアリル、ステアリン酸エイコシル、ステアリン酸n-ドコシル、ステアリン酸シクロヘキシル、ステアリン酸シクロヘキシルメチル、ステアリン酸オレイル、ステアリン酸イソステアリル、1,2-ヒドロキシステアリン酸n-ブチル、ベヘン酸n-メチル、ベヘン酸n-エチル、ベヘン酸n-プロピル、ベヘン酸イソプロピル、ベヘン酸n-ブチル、ベヘン酸イソブチル、ベヘン酸2-メチルブチル、ベヘン酸n-アミル、ベヘン酸ネオペンチル、ベヘン酸n-ヘキシル、ベヘン酸2-メチルペンチル、ベヘン酸n-ヘプチル、ベヘン酸2-エチルヘキシル、ベヘン酸n-ノニル、ベヘン酸ミリスチル、ベヘン酸n-ウンデシル、ベヘン酸ラウリル、ベヘン酸n-トリデシル、ベヘン酸ミリスチル、ベヘン酸n-ペンドデシル、ベヘン酸セチル、ベヘン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル等がある。

## 【0064】

前記(b)の脂肪族二価又は多価カルボン酸と、脂肪族一価アルコールまたは脂環を有する一価のアルコールからなる総炭素数28以上の多塩基酸エステル類を以下に例示する。シュウ酸ジ-ミリスチル、シュウ酸ジ-セチル、マロン酸ジ-ラウリル、マロン酸ジ-セチル、マロン酸ジ-ステアリル、コハク酸ジ-ラウリル、コハク酸ジ-ミリスチル、コハク酸ジ-セチル、コハク酸ジ-ステアリル、グルタル酸ジ-ラウリル、アジピン酸ジ-ウンデシル、アジピン酸ジ-ラウリル、アジピン酸ジ-n-トリデシル、アジピン酸ジ-ミリスチル、アジピン酸ジ-セチル、アジピン酸ジ-ステアリル、アジピン酸ジ-n-ドコシル、アゼライン酸ジ-n-デシル、アゼライン酸ジ-ラウリル、アゼライン酸ジ-n-トリデシル、セバシン酸ジ-n-ノニル、セバシン酸ジ-ミリスチル、セバシン酸ジ-ステアリル、1,18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジ-n-ペンチル、1,18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジ-n-オクチル、1,18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジ-（シクロヘキシルメチル）、1,18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジ-ネオペンチル、1,18-オクタデシルメチレンジカルボン酸-ジ-n-ヘキシル、1,18-オクタデシルメチレンジカルボン酸-ジ-n-ヘプチル、1,18-オクタデシルメチレンジカルボン酸-ジ-n-オクチル等がある。

## 【0065】

前記(c)の脂肪族二価または多価アルコールと一価の脂肪酸からなる総炭素数2

6以上のエステル類を以下に例示する。エチレングリコールジ-ミリステート、エチレングリコールジ-パルミテート、エチレングリコールジ-ステアレート、プロピレングリコールジ-ラウレート、プロピレングリコールジ-ミリステート、プロピレングリコールジ-パルミテート、ブチレングリコールジ-ステアレート、ヘキシレングリコールジ-ラウレート、ヘキシレングリコールジ-ミリステート、ヘキシレングリコールジ-パルミテート、ヘキシレングリコールジ-ステアレート、1,5-ペンタンジオールジ-ステアレート、1,2,6-ヘキサントリオール-ジミリステート、ペンタエリスリトールトリミリステート、ペンタエリスリトールテトララウレート、1,4-シクロヘキサンジオールジデシル、1,4-シクロヘキサンジオールジミリスチル、1,4-シクロヘキサンジオールジステアリル、1,4-シクロヘキサンジメタノールのジラウレート、1,4-シクロヘキサンジメタノールのジミリステート等が挙げられる。

## 【0066】

前記(d)の芳香環を有する二価アルコールと一価の脂肪酸からなる総炭素数28以上のエステル類を以下に例示する。キシレングリコールジ-カプリネート、キシレングリコールジ-n-ウンデカネート、キシレングリコールジ-ラウレート、キシレングリコールジ-ミリステート、キシレングリコールジ-パルミテート、キシレングリコールジ-ステアレート等が挙げられる。

## 【0067】

## (八) ケトン類

次に、ケトン類としては炭素数10以上の化合物が使用され、デカン2-オン、ウンデカン2-オン、ラウロン、ステアロンが挙げられる。

## 【0068】

## (二) エーテル類

エーテル類として、化合物を次に例示する。ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、ジイソプロピルベンジルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル等がある。

## 【0069】

以上の消色剤は、1種類でも良いし、2種類以上を併用しても良い。

## 【0070】

## (4) 可逆消色性着色層の配合比

可逆消色性着色層において、(1)電子供与性呈色性化合物の塗布量としては、0.01~10mmol/m<sup>2</sup>、好ましくは0.05~5mmol/m<sup>2</sup>が適當である。

## 【0071】

(2)顕色剤の配合比は、(1)電子供与性呈色性有機化合物1重量部に対して0.1~10重量部、さらには1~4重量部に設定することが好ましい。顕色剤が0.1重量部未満の場合には、電子供与性呈色性有機化合物と顕色剤との相互作用による着色が不十分になる。顕色剤が10重量部を超える場合には両者の相互作用を十分に阻害することが困難となる。

## 【0072】

(3)消色剤の配合比は、(1)電子供与性呈色性有機化合物1重量部に対し1~200重量部、さらには2~100重量部に設定することが好ましい。消色剤が1重量部未満では着色状態から消色状態への状態変化を引き起こさせることが困難となる。消色剤が200重量部を超えると可逆発色しがたくなる。

## 【0073】

本発明においては、(1)と(2)の化合物はあらかじめ混合し、発色させておく必要がある。また、(3)はそれらとは別に添加し、加熱時に混合するようにしても良いし、全部一緒に混合しても良い。本発明においては、高温では(1)~(3)が均一になり、(2)顕色剤と(3)消色剤の相互作用が強くなって消色する。しかし、低温では(2)と(3)の相互作用より、(1)電子供与性呈色性有機化合物と(2)顕色剤の相互作用の方が強くなる結果、発色すると考えられる。

## 【0074】

(1)~(3)の化合物の着色層への添加法は任意であるが、最も好ましい方法としては(1)~(3)の化合物を含む微小な粒子が、ゼラチンやPVA等の親水性バインダー中に分散されている形態がある。この場合、粒子がカプセル化されていても良い。

## 【0075】

本発明において、消色という場合、最初の濃度の半分以下になることを意味する。また、一旦消色したものが復色する場合、元の濃度の80%以上になることが必要である。また、消色開始温度以上の温度になった時の、平衡濃度に達するまでの時間、すなわち消色時間は10秒以内が好ましい。また、一旦消色したものが消色開始温度以下の温度になった時の、平衡濃度に達するまでの時間、すなわち復色時間は5分以内が好ましい。本発明において、(1)～(3)の化合物の種類、量は、この基準を満たすように選択する。

## 【0076】

## [B] 感光層

## (1) ハロゲン化銀乳剤

## (i) 感光性ハロゲン化銀

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、感光性ハロゲン化銀に付与すべき特性に応じて選択され、例えば、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。撮影用感光材料として高感度を付与する上では、臭化銀あるいは沃臭化銀を用いることが有利であるが、塩化銀含有量が50%以上、さらには80%以上の所謂高塩化銀乳剤を用いると、現像後の感光材料のヘイズを低減することができ、好ましい。感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子形成については、特開平11-119374号公報の段落217～224に記載されている方法で粒子形成することができるが、特にこの方法に限定されるものではない。

## 【0077】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、十四面体、平板状、球状、棒状、ジャガイモ状等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子あるいは平板状粒子が好ましい。粒子のアスペクト比、面指数など粒子形状の特徴については、特開平11-119374号公報の段落225に記載されているものと同じである。

## 【0078】

本発明においては、ハロゲン化銀粒子の粒子サイズ分布は单分散であることが

好ましい。本発明で好ましく用いられるハロゲン化銀乳剤は、粒子サイズ分布の変動係数で40%以下であることが好ましい。さらに、30%以下であることが好ましく、20%以下であることが最も好ましい。

## 【0079】

また、本発明を撮影用感光材料に用いる場合には、撮影に十分な感度を有するハロゲン化銀乳剤を使用する必要がある。

## 【0080】

ハロゲン化銀乳剤の感度は、大きくは受光素子としての受光面積、すなわちハロゲン化銀粒子の投影面積に比例する。特に熱現像方式においては、現像開始点の近傍で生じる現像反応量が、従来の液現像方式に比べて制限されるため、十分な画像濃度を得るために感光材料の単位面積あたりの現像開始点数を増加させることが有効である。これを達成するためには、感光材料の単位面積あたりに含有されるハロゲン化銀粒子数を増加させることが有効であるが、同時に塗布されるハロゲン化銀量の増大が問題となる。特に、撮影用の感度を有する比較的大サイズの（球相当径0.4～2 $\mu$ m程度の）ハロゲン化銀粒子を用いる場合に大きい問題となる。

## 【0081】

このため、受光面積に対して粒子体積の小さい所謂平板状粒子を用いることが好ましい。平板状粒子の形状は、投影面積に等しい円の直径を粒子厚みで除した、所謂アスペクト比を用いて通常記述される。同じ感度を有する場合でも、このアスペクト比が大きければ大きいほど、使用銀量あたりのハロゲン化銀粒子数を増加させることができ、好ましい。

## 【0082】

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤は、粒子厚みが0.3 $\mu$ m以下、さらには0.2 $\mu$ m以下で、アスペクト比が2～100、好ましくは8～80であるような平板状粒子が全投影面積の50%を占められるような粒子となることが好ましい。このようなハロゲン化銀乳剤を用いると、少ない塗布銀量でも高い感度と良好な粒状性が得られる。粒子厚みは0.15 $\mu$ 以下がさらに好ましく、0.10 $\mu$ 以下が最も好ましい。感光材料に用いる全てのハロゲン化銀乳剤をこうした厚み以下に設計す

ると、本発明の効果は最も顕著である。粒子と同体積の球の直径で表した粒子サイズが約 $0.5\mu$ 以下の、比較的粒子サイズの小さい粒子を用いる場合には、アスペクト比をさらに粒子厚みで除した平板度で25以上の粒子が好ましい。

#### 【0083】

また、粒子厚みの分布も変動係数が小さいことが好ましく、変動係数で40%以下であることが好ましい。さらに、30%以下であることが好ましく、20%以下であることが最も好ましい。

#### 【0084】

これらの高アスペクト比平板の使用技術及び特性については、米国特許第4433048号、同第4434226号、同第4439520号などに開示されている。さらに、粒子厚みが $0.07\mu\text{m}$ よりも薄い超高アスペクト比平板粒子の技術が米国特許第5494789号、同第5503970号、同第5503971号、同第5536632号、欧州特許第699945号、同第699950号、同第699948号、同第699944号、同第701165号及び同第699946号などに開示されている。粒子厚みの薄い高アスペクト比平板状粒子を調製するには、核形成時のバインダー濃度、温度、pH、過剰ハロゲンイオン種、同イオン濃度、さらには反応液の供給速度などを制御することが重要である。形成された平板核の成長を、厚み方向ではなく、平板の周縁方向に選択的に行わせるには、粒子成長のための反応液の添加速度を制御すると同時に、粒子形成時から成長過程におけるバインダーとして最適なものを選択していくことも重要である。このためには、メチオニン含有量の低いゼラチンや、アミノ基をフタル酸や、トリメリト酸、あるいはピロメリト酸などで修飾したゼラチンが有利である。

#### 【0085】

ハロゲン化銀粒子は、上記のような形状を工夫する以外に、粒子中に様々な構造を有するように調製される。常用されるのは、粒子のハロゲン組成をステップ状に変化、或いは連続的に変化させたものである。撮影材料用に用いられる沃臭化銀粒子では、沃度含有量の異なる層を設けたコア／シェル構造を好ましく用いることができる。構造としては好ましくは2～5重構造、より好ましくは2～4重構造のコア／シェル粒子を用いることができ、現像性を制御する目的で沃度含有率の高い層を核に、沃度含有率の低い殻で覆う所謂内部高沃度型コアシェル粒

子や、これとは逆に、沃度含有率の高い殻で覆った、外部高沃度型のコアシェル粒子も知られている。これは、平板状粒子の粒子厚みが小さくなつたときに形状の安定性を高めるのに有効である。沃度含有率の低い核を高沃度含有率の第一殻で覆い、この上に低沃度含有率の第二殻を沈積させることで高感度を付与する技術も知られている。このタイプのハロゲン化銀粒子では、高沃度相の上に沈積させた殻（平板状粒子では粒子外縁のフリンジ部に相当する）には結晶不整に基づく転位線が形成され、高感度を得るのに寄与する。高沃度相の沈積には、沃化カリウムのような水溶性沃化物溶液を単独あるいは硝酸銀等の水溶性銀塩溶液と同時に添加する方法、沃化銀微粒子を系内に導入する方法、アルカリや求核剤との反応で沃化物イオンを放出する化合物（例えばp-沃化アセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム等）を添加する方法などを好ましく用いることができる。

## 【0086】

本発明においては、上記のような種々のホスト粒子表面に、エピタキシャル突起部を沈積させて用いることができる。

## 【0087】

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀は所望の量で使用できるが、銀量として1～20g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは2～10g/m<sup>2</sup>である。

## 【0088】

## (ii) 感光性ハロゲン化銀の調製

ハロゲン化銀粒子の調製法については、公知の方法、すなわち、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊 (P.Glafkides, Chimie et Physique Photographique, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G.F.Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V.L.Zelikman et al., Making and Coating of Photographic Emulsion, Focal Press, 1964) 等に記載の方法を基本に行うことができる。

## 【0089】

本発明のハロゲン化銀粒子の調製は、通常、ゼラチンのような水溶性バインダー水溶液中に硝酸銀等の水溶性銀塩溶液と、ハロゲン化アルカリ等の水溶性ハロ

ゲン塩溶液とを供給することで行われる。調製は酸性法、中性法、アンモニア法等に従い、種々の pH 領域で行うことができる。また、反応液である水溶性銀塩と水溶性ハロゲン塩溶液の供給方法として、片側混合法や同時混合法等を単独あるいは組み合わせて用いることができる。さらに、反応中の  $pA g$  を目標値に保つように反応液の添加を制御するコントロールドダブルジェット法を用いることも好ましい。また、反応中の pH 値を一定に保つ方法も用いられる。粒子形成に際しては、系の温度、pH あるいは  $pA g$  値を変えてハロゲン化銀の溶解度を制御する方法を用いることもできるが、チオエーテルやチオ尿素類、ロダン塩等を溶剤として用いることもできる。これらの例は、特公昭47-11386号、特開昭53-144319号明細書等に記載されている。ハロゲン化銀粒子形成後、過剰の水溶性塩類を除去することが好ましい。これは例えば、ハロゲン化銀粒子を含むゼラチン溶液をゲル化、ひも状に裁断し、冷水で水溶性塩を洗い流すヌーデル水洗法や、多価アニオンよりなる無機塩類（例えば硫酸ナトリウム）、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー（例えばポリスチレンスルホン酸ナトリウム）、あるいはゼラチン誘導体（例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど）などを添加してゼラチンを凝集させて過剰塩類を除去する沈降法を用いても良い。沈降法を用いた場合には過剰塩類の除去が迅速に行われ、好ましい。

## 【0090】

## (iii) 化学増感

上述のハロゲン化銀粒子には、遷移金属元素などの多価金属イオンをドープすることにより、感度を向上させ、露光条件依存性を改良することが好ましい。

## 【0091】

これらの多価金属イオンは、粒子形成中にハロゲン化物や硝酸塩などの形で導入することができるが、多価金属イオンを中心金属とする金属錯体（ハロゲン錯体、アンミン錯体、シアノ錯体、ニトロシル錯体等）の形で導入することが好ましい。

## 【0092】

本発明において好ましく用いられる金属錯体は、第一、第二あるいは第三遷移

系列に属する金属イオンにシアン化物イオン等の分光化学系列上d軌道を大きく分裂させることのできる配位子が配位した錯体である。好ましい中心遷移金属としては、鉄、コバルト、ルテニウム、レニウム、オスミウム、イリジウムを挙げることができる。これらの錯体の配位形式は、6個の配位子が八面体型に配位した6配位錯体で、そのうちシアンリガンドの数が4個以上であることが好ましい。シアンリガンド以外の好ましい配位子としては、SCN、NCS、H<sub>2</sub>Oなどの無機配位子、さらにはピリジン、ピピリジン、フェナントロリン、イミダゾール、ピラゾール等の有機配位子から選んで用いることができる。

## 【0093】

上述の金属錯体の他に、ハライドイオンあるいはチオシアン酸イオンを配位子とするルテニウム、ロジウム、パラジウムあるいはイリジウムからなる錯体、二トロシル配位子を1個以上有するルテニウムからなる錯体、シアン化物イオン配位子を有するクロムからなる錯体等を好ましく併用できる。また、硫黄、セレン、テルルのような所謂カルコゲン元素の2価のアニオンをドープすることも好ましく行われる。

## 【0094】

本発明には、通常、一般的に知られている増感法を単独にあるいは種々組み合わせて化学増感を施したハロゲン化銀乳剤を用いることが好ましい。化学増感は、調製されたハロゲン化銀粒子に高感度を付与し、露光条件安定性や保存安定性を付与するのに寄与する。

## 【0095】

化学増感法として、硫黄、セレンあるいはテルル化合物を用いるカルコゲン増感法が好ましく用いられる。これらの増感剤としては、ハロゲン化銀乳剤に添加された際に、上記のカルコゲン元素を放出して銀カルコゲナイトを形成する化合物が用いられる。さらに、これらを併用することも、高感度を得、カブリを低く押さえる上で好ましい。

## 【0096】

また、金、白金、イリジウム等を用いる貴金属増感法も好ましい。特に、塩化金酸を単独に、あるいは金のリガンドとなるチオシアン酸イオン等と併用して用

いる金増感法は、高感度が得られる。金増感とカルコゲン増感を併用すると、さらに高感度を得ることができる。

## 【0097】

また、粒子形成中に適度な還元性を有する化合物を用いて、還元性の銀核を導入することで高感度を得る、いわゆる還元増感法も好ましく用いられる。芳香環を有するアルキニルアミン化合物を化学増感時に添加して行う還元増感法も好ましい。

## 【0098】

化学増感を行う際に、ハロゲン化銀粒子に吸着性を有する種々の化合物を用いてその反応性を制御することも好ましい。カルコゲン増感や金増感に先立って、含窒素複素環化合物やメルカプト化合物、シアニンやメロシアニン類の増感色素類を添加する方法が特に好ましい。

## 【0099】

化学増感を施す際の反応条件は目的に応じて異なるが、温度は30°C～95°C、好ましくは40°C～75°C、pHは5.0～11.0、好ましくは5.5～8.5、pAgは6.0～10.5、好ましくは6.5～9.8である。

## 【0100】

化学増感技術については、特開平3-110555号、特願平4-75798号、特開昭62-253159号、特開平5-45833号、特開昭62-40446号明細書等に記載されている。化学増感工程において、エピタキシャル突起部を形成することも好ましい。

## 【0101】

## (iv) 非感光性有機銀塩

本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、非感光性有機銀塩を併用しても良い。特に本発明の感光材料を、熱現像感光材料として用いる場合は有機銀塩を併用することが好ましい。本発明に用いることができる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）及び還元剤の存在下で、80°C或いはそれ以上に加熱された場合に銀イオンを供給するものである。

## 【0102】

有機銀塩は、還元可能な銀イオン源を含む任意の有機物質であってよいが、配位子が4.0～10.0の範囲の錯体安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体が好ましい。好ましい有機銀塩として、カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を挙げることができる。具体的には、脂肪族カルボン酸の銀塩及び芳香族カルボン酸の銀塩を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟腦酸銀、これらの混合物などを挙げることができる。

#### 【0103】

本発明に好ましく用いられる有機酸銀は、上記の有機酸のアルカリ金属塩（Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる）溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることにより調製される。これらの調製方法については、特願平11-104187号明細書の段落19～21に記載の方法を用いることができる。

#### 【0104】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状やサイズは特に制限されないが、特願平11-104187号明細書の段落24に記載のものを用いることが好ましい。有機銀塩の形状は、有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像から求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）は好ましくは80%以下、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。測定方法としては、例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。この測定法での平均粒子サイズとしては $0.05\text{ }\mu\text{m}$ ～ $10.0\text{ }\mu\text{m}$ の固体微粒子分散物が好ましい。より好ましい平均粒子サイズは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～ $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましい平均粒子サイズは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～ $2.0\text{ }\mu\text{m}$ である。

#### 【0105】

本発明に用いる有機銀塩は、脱塩したものであることが好ましい。脱塩法は特

に制限されず、公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。限外濾過の方法については、特願平11-115457号明細書に記載の方法を用いることができる。

## 【0106】

本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない有機銀塩固体分散物を得る目的で、画像形成媒体である有機銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的に含まない水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることが好ましい。これらの分散方法については特願平11-104187号明細書の段落27～38に記載の方法を用いることができる。

## 【0107】

本発明で用いる有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ分布は单分散であることが好ましい。具体的には、体積荷重平均直径の標準偏差を体積荷重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が80%以下、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。

## 【0108】

本発明に用いる有機銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機銀塩と水からなるものである。有機銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機銀塩の全体に占める割合は5～50質量%であることが好ましく、特に10～30質量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機銀塩に対して0.5～30質量%、特に1～15質量%の範囲が好ましい。

## 【0109】

本発明で用いる有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として0.1～10g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは0.2～5g/m<sup>2</sup>である。

## 【0110】

## (2)分光増感

本発明では、感光性ハロゲン化銀乳剤に所望の光波長域に感度を付与する、所謂分光増感を施すことが好ましい。特に、カラー写真感光材料では、オリジナル

に忠実な色再現を行うため、青、緑、赤に感光性を有する感光層が組み込まれている。これらの感光性は、ハロゲン化銀を所謂分光増感色素により分光増感することで付与される。

## 【0111】

これらの色素の例としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素あるいはヘミオキソノール色素等を挙げることができる。これらの例は、米国特許第4617257号、特開昭59-180550号、同64-13546号、特開平5-45828号、同5-45834号明細書等に記載されている。

## 【0112】

分光増感色素は、単独で用いられる他に、複数種の色素を併用して用いられる。これは、分光感度の波長分布の調節や、強色増感の目的で行われる。強色増感作用を呈する色素の組合せでは、単独で達成できる感度の和を大きく超える感度を得ることができる。

## 【0113】

また、それ自身では分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、強色増感作用を呈する化合物を併用することも好ましい。ジアミノスチルベン化合物類などを強色増感剤の例として挙げることができる。これらの例としては、米国特許第3615641号、特開昭63-23145号明細書等に記載されている。

## 【0114】

これらの分光増感色素や強色増感剤のハロゲン化銀乳剤への添加は、乳剤調製のいかなる時期でも良い。化学増感の終了した乳剤に塗布液調製時に添加する、化学増感終了時に添加する、化学増感途中に添加する、化学増感に先立って添加する、粒子形成終了後脱塩前に添加する、粒子形成中に添加する、あるいは粒子形成に先立って添加するなどの種々の方法を単独あるいは組み合わせて用いることができる。化学増感よりも前の工程で添加するのが、高感度を得るのに好ましい。

## 【0115】

分光増感色素や強色増感剤の添加量は、粒子の形状や粒子サイズあるいは付与したい写真特性によって多岐にわたるが、概ねハロゲン化銀1mol当たり $10^{-8} \sim 10^{-1}$ mol、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ molの範囲である。これらの化合物は、メタノールやフッ素アルコール等の有機溶媒溶液として、あるいは界面活性剤やゼラチンとの水中分散物で添加できる。

## 【0116】

## (3) 色素供与性化合物

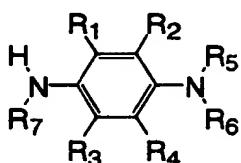
本発明における色素供与性化合物は、無色または淡色で、現像後に発色するものが好ましい。具体的には(i)ロイコ色素及び(ii)発色現像主薬とカプラーを用いるカップリング方式が挙げられ、特に(ii)のカップリング方式が好ましい。

## 【0117】

発色現像主薬としては、p-フェニレンジアミン系、スルホンアミドフェノール系、カルバモイルヒドラジン系などが挙げられる。また、これらのプレカーサー化したものも好ましい。具体的な例として、以下の式で表される化合物が好ましい。

## 【0118】

## 【化21】



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、又はスルホニル基を表し、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>5</sub>、又は/及びR<sub>4</sub>とR<sub>6</sub>とが互いに結合して5員、6員又は7員の環を形成してもよい。R<sub>7</sub>はR<sub>11</sub>-O-CO-、R<sub>12</sub>-CO-CO-、R<sub>13</sub>-NH-CO-、R<sub>14</sub>-SO<sub>2</sub>-、又は(M)<sub>1/n</sub>OSO<sub>2</sub>-を表し、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>はアルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、Mはn価のカチオンを表す。

## 【0119】

本発明に用いることができるカプラー化合物は、写真業界で公知のカプラーと呼ばれる化合物であり、2当量または4当量カプラーが使用される。写真用カプラーの例としては、古館信生著の「コンベンショナルカラー写真用有機化合物」（有機合成化学協会誌、第41巻、439頁、1983年）に説明されている機能を有するカプラー、リサーチディスクロージャー37038（1995年2月）の80頁から85頁及び87頁から89頁に詳しく記載されているカプラーを使用することができる。

### 【0120】

詳しくは、イエロー色画像形成カプラーとしては、例えば、ピバロイルアセトアミド型、ベンゾイルアセトアミド型、マロンジエステル型、マロンジアミド型、ジベンゾイルメタン型、ベンゾチアゾリルアセトアミド型、マロンエステルモノアミド型、ベンゾオキサゾリルアセトアミド型、ベンゾイミダゾリルアセトアミド型、ベンゾチアゾリルアセトアミド型、シクロアルキルカルボニルアセトアミド型、インドリン-2-イルアセトアミド型、米国特許第5,021,332号に記載されたキナゾリン-4-オン-2-イルアセトアミド型、同5,021,330号に記載されたベンゾ-1,2,4-チアジアジン-1,1-ジオキシド-3-イルアセトアミド型、欧洲特許421221A号に記載されたカプラー、米国特許第5,455,149号に記載されたカプラー、欧洲公開特許622673号に記載されたカプラー及び欧洲公開特許953871号、953872号、953873号に記載された3-インドロイルアセトアミド型カプラーが挙げられる。

### 【0121】

マゼンタ色画像形成カプラーとしては、例えば5-ピラゾロン型、1H-ピラゾロ[1,5-a]ベンズイミダゾール型、1H-ピラゾロ[5,1-c][1,2,4]トリアゾール型、1H-ピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール型、1H-イミダゾ[1,2-b]ピラゾール型、シアノアセトフェノン型、W093/01523に記載された活性プロペン型、W093/07534に記載されたエナミン型、1H-イミダゾ[1,2-b][1,2,4]トリアゾール型カプラー及び米国特許第4,871,652号に記載されたカプラーが挙げられる。

### 【0122】

シアン色画像形成カプラーとしては、例えばフェノール型、ナフトール型、欧洲特許公開249453号に記載された2,5-ジフェニルイミダゾール型、1H-ピロロ[1

,2-b] [1,2,4] トリアゾール型、1H-ピロロ[2,1-c] [1,2,4] トリアゾール型、特開平4-188137号、同4-190347号に記載されたピロール型、特開平1-315736号に記載された3-ヒドロキシピリジン型、米国特許第5,164,289号に記載されたピロロピラゾール型、特開平4-174429号に記載されたピロロイミダゾール型、米国特許第4,950,585号に記載されたピラゾロピリミジン型、特開平4-204730号に記載されたピロロトリアジン型カプラー、米国特許第4,746,602号に記載されたカプラー、米国特許第5,104,783号に記載されたカプラー、同5,162,196号に記載されたカプラー及び欧州特許第556700号に記載されたカプラーが挙げられる。

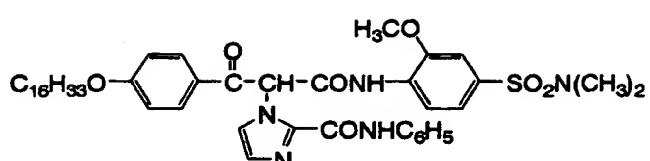
## 【0123】

以下に、本発明に使用することができる代表的カプラー化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらの具体例によって限定されるものではない。

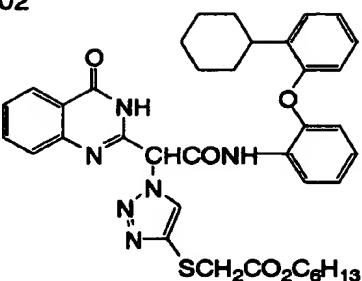
## 【0124】

【化22】

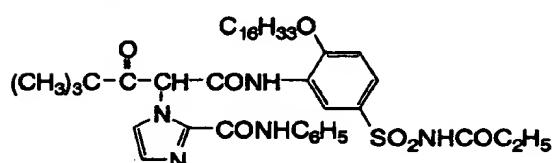
CP-101



CP-102



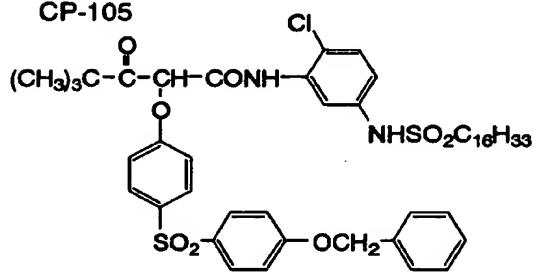
CP-103



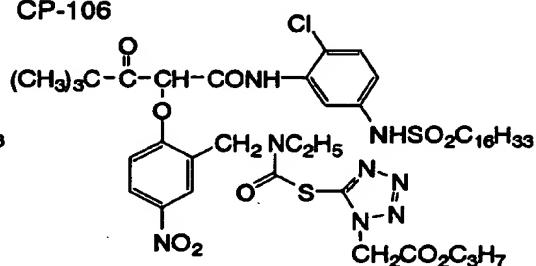
CP-104



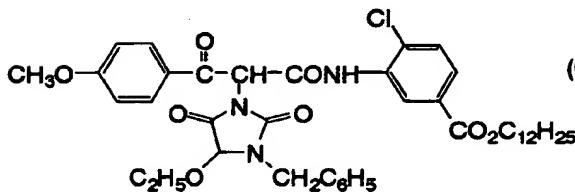
CP-105



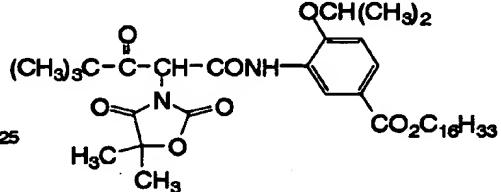
CP-106



CP-107



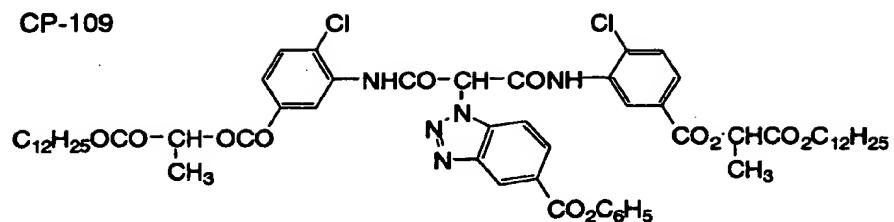
CP-108



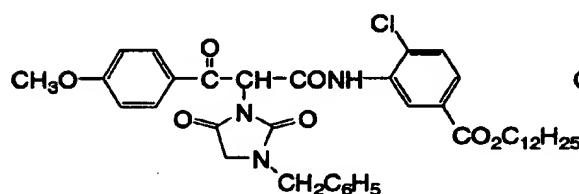
【0125】

【化23】

CP-109



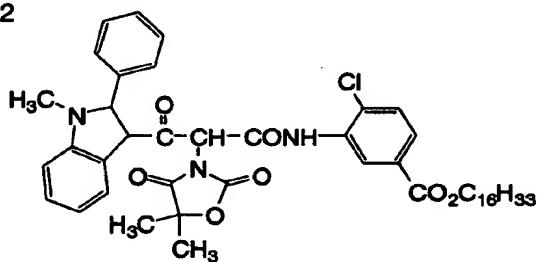
CP-110



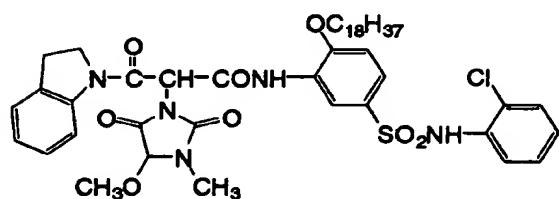
CP-111



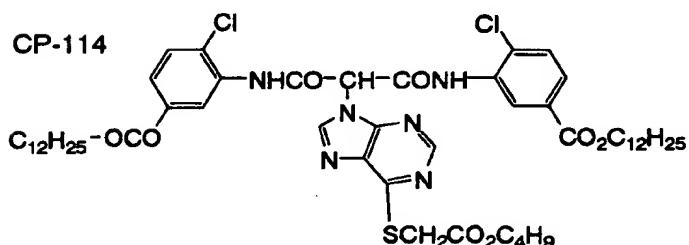
CP-112



CP-113



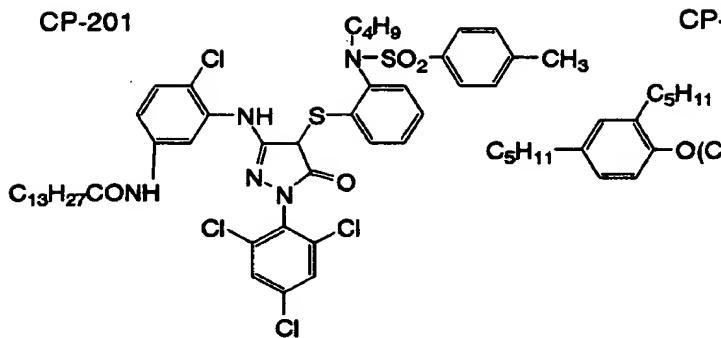
GP114



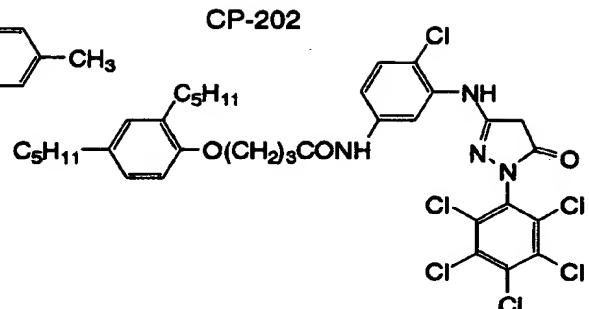
[0 1 2 6]

【化24】

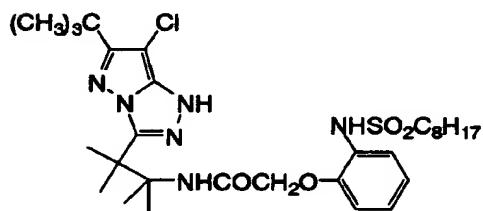
CP-201



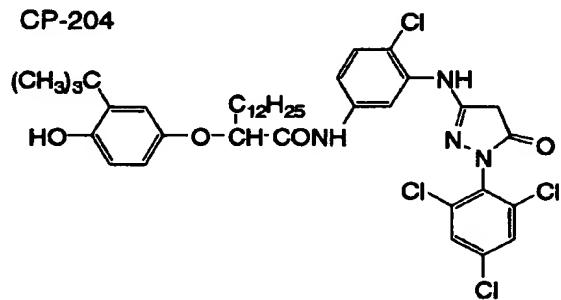
CP-202



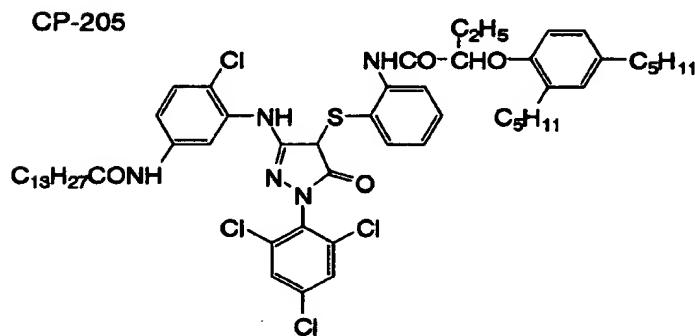
CP-203



CP-204



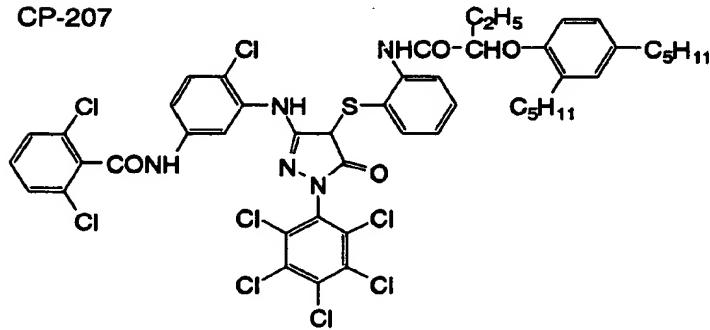
CP-205



CP-206



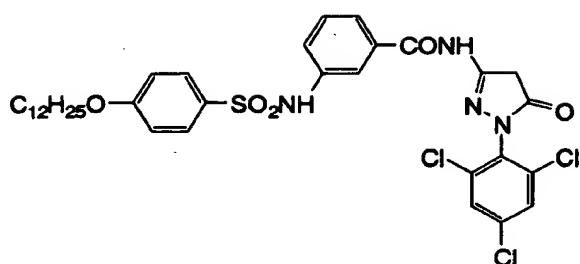
CP-207



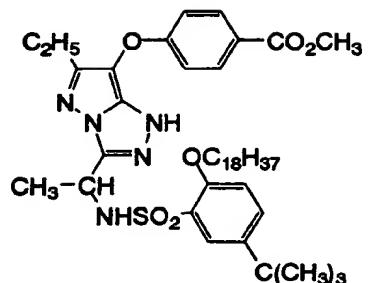
【0127】

【化25】

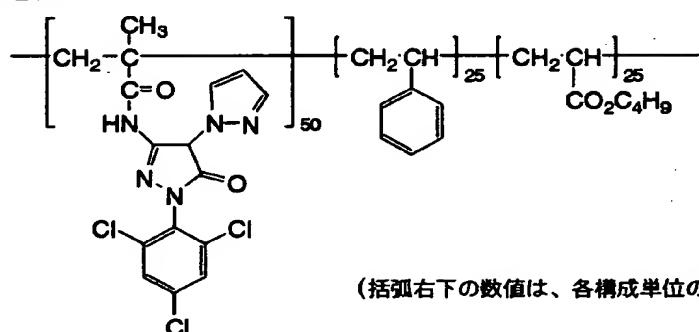
CP-208



CP-209

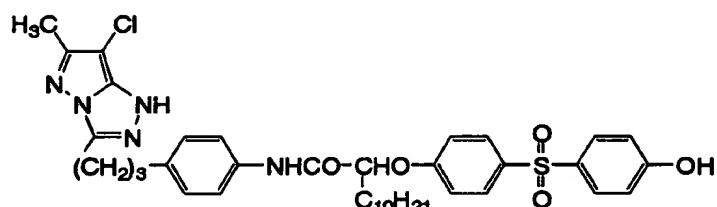


CP-210

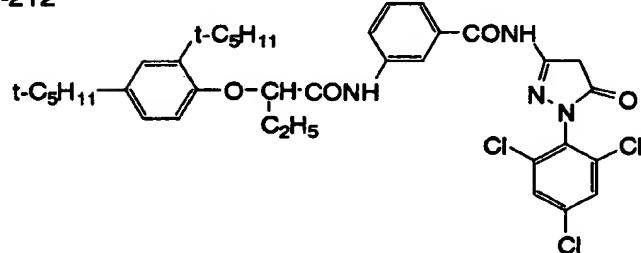


(括弧右下の数値は、各構成単位の質量組成比を表す。)

CP-211



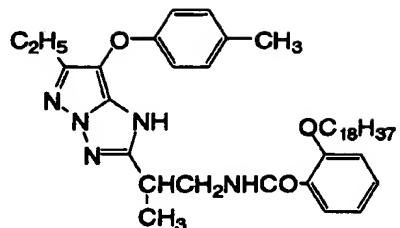
CP-212



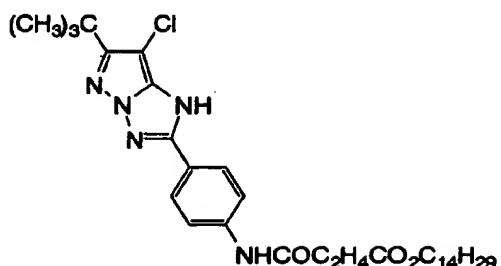
【0128】

【化26】

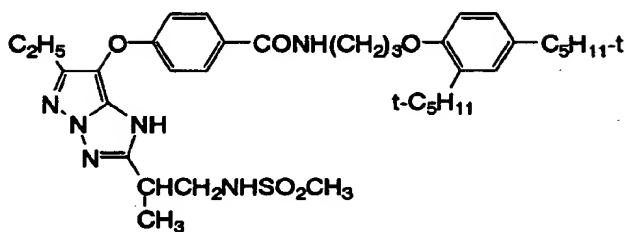
CP-213



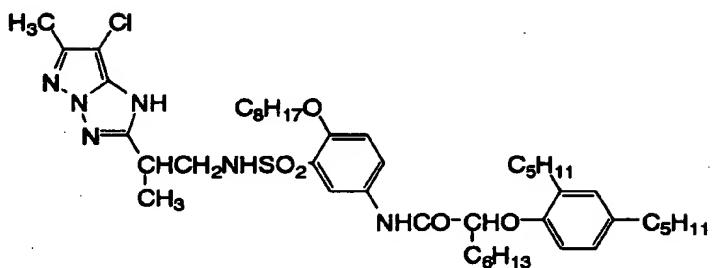
CP-214



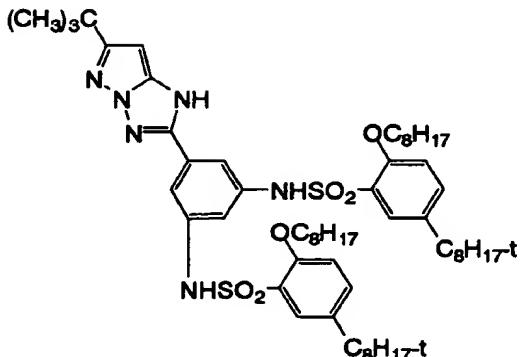
CP-215



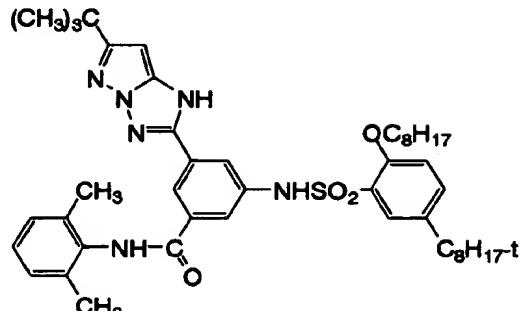
CP-216



CP-217



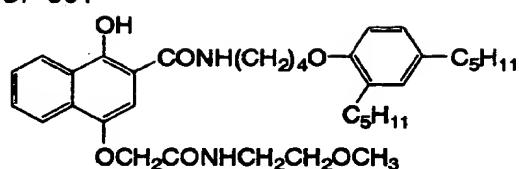
CP-218



[0129]

【化27】

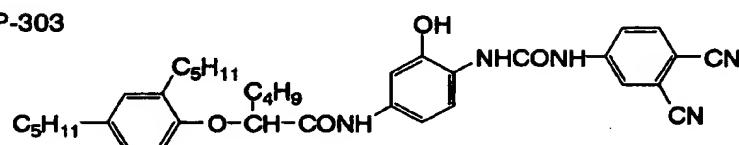
CP-301



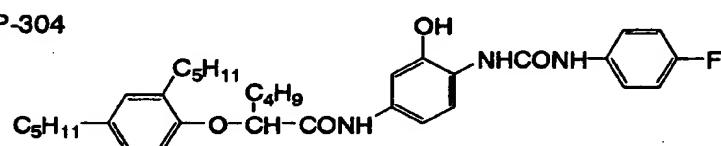
CP-302



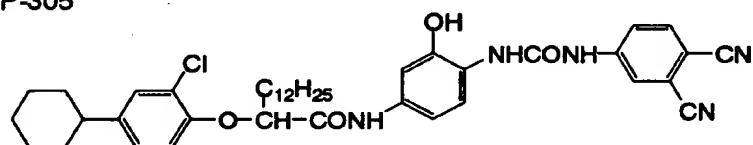
CP-303



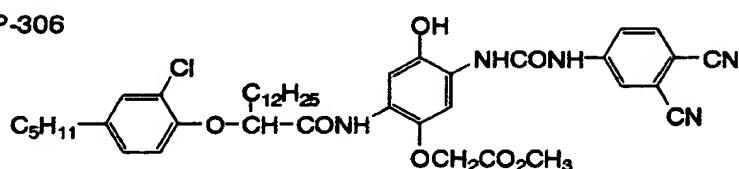
CP-304



CP-305



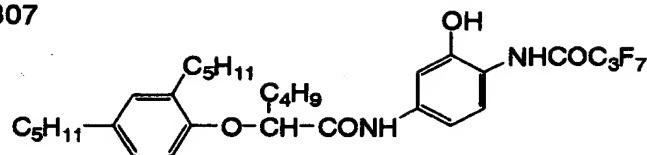
CP-306



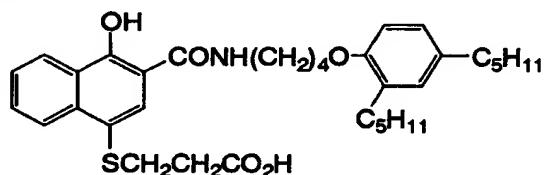
[0130]

【化28】

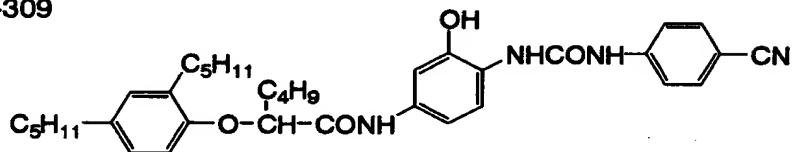
CP-307



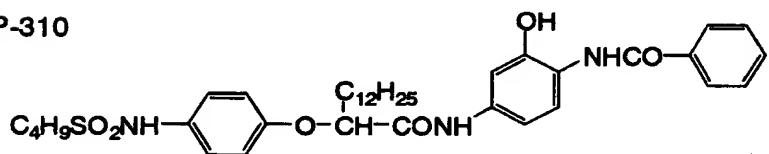
CP-308



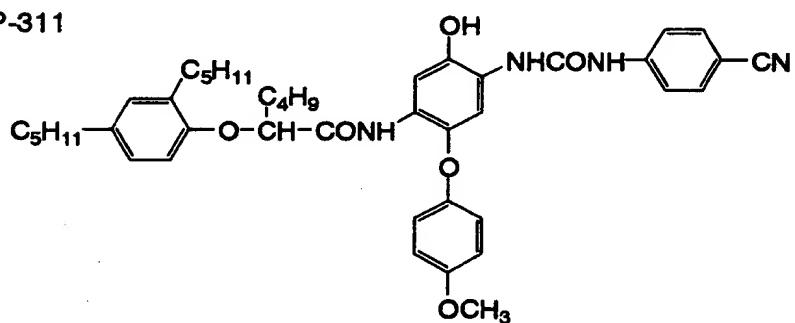
CP-309



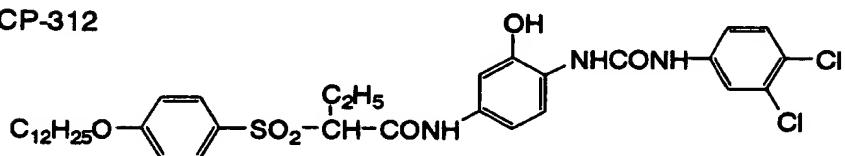
CP-310



CP-311



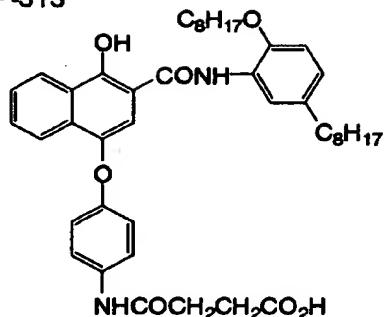
CP-312



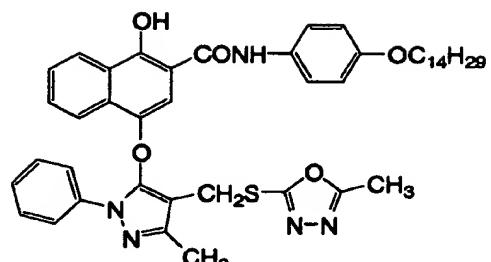
【0131】

【化29】

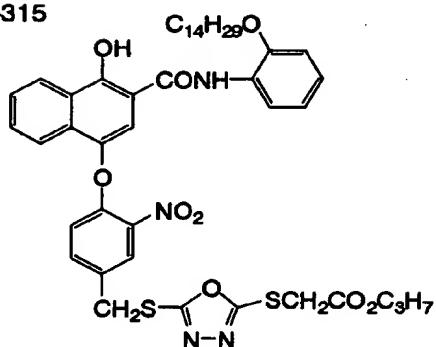
CP-313



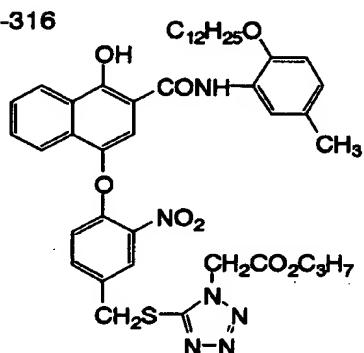
CP-314



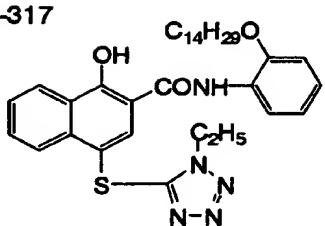
CP-315



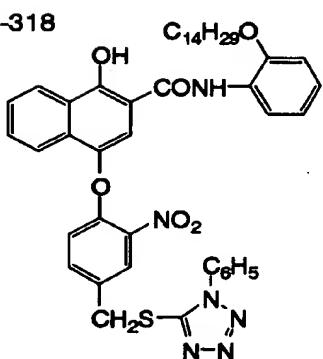
GP-316



CP-317



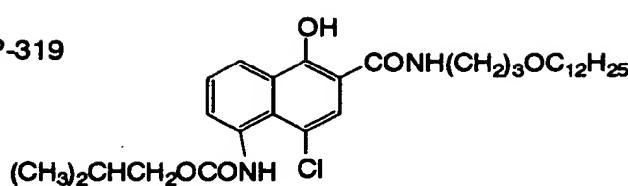
CP-318



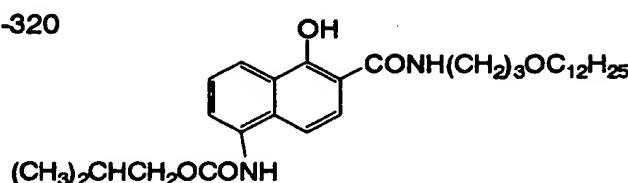
[0 1 3 2]

【化30】

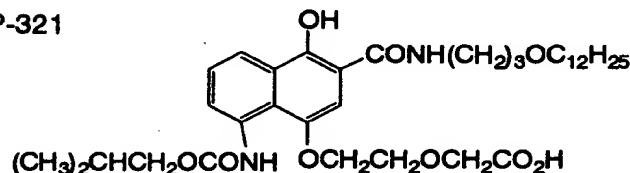
CP-319



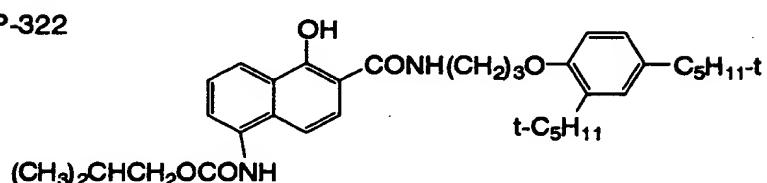
CP-320



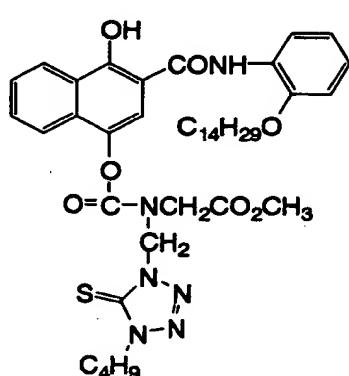
CP-321



CP-322



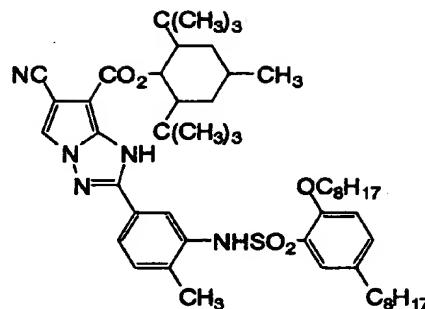
CP-323



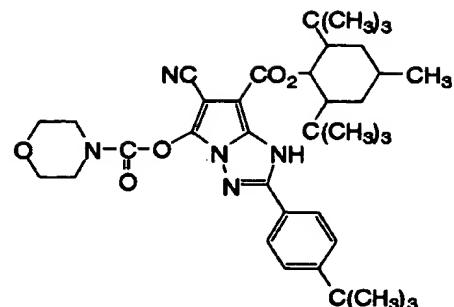
【0133】

【化31】

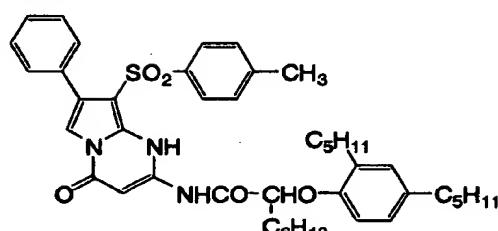
CP-324



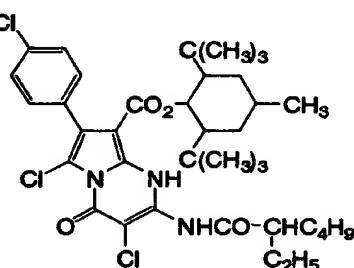
CP-325



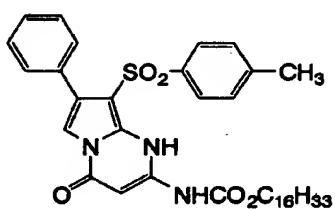
CP-326



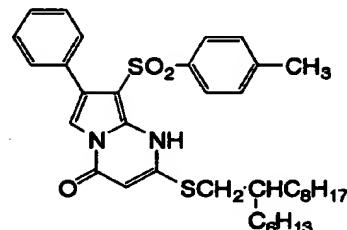
CP-327



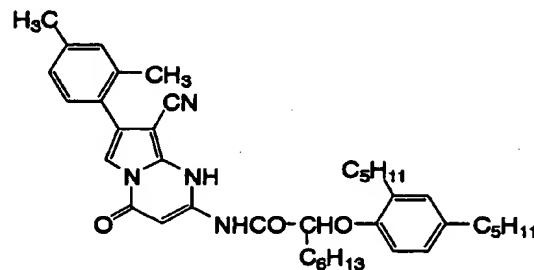
CP-328



CP-329



CP-330



[0134]

本発明に用いられるカプラー化合物は、カプラーに関する前記の特許明細書等に記載された写真業界で公知の方法によって容易に合成することができる。

## 【0135】

本発明に用いるカプラー化合物は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。

## 【0136】

また、これらのカプラー、発色現像主薬などの疎水性添加剤は米国特許第2,322,027号記載の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、米国特許第4,555,470号、同4,536,466号、同4,536,467号、同4,587,206号、同4,555,476号、同4,599,296号、特公平3-62256号などに記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点50°C～160°Cの低沸点有機溶媒と併用して、用いることができる。またこれら色素供与性カプラー、高沸点有機溶媒などは2種以上併用することができる。

## 【0137】

高沸点有機溶媒の量は用いられる疎水性添加剤1gに対して10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g～0.1gである。また、バインダー1gに対して1cc以下、更には0.5cc以下、特に0.3cc以下が適当である。

## 【0138】

特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法や特開昭62-30242号などに記載されている微粒子分散物にして添加する方法も使用できる。

## 【0139】

水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。

## 【0140】

疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157636号の第37～38頁、前記のリサーチ・ディスクロージャー記載の界面活性剤として挙げたものを使うことができる。また、特願平5-204325号、同6-19247号、西独公開特許第1,932,299A号記載のリン酸エ

ステル型界面活性剤も使用できる。

【0141】

また、よく知られている固体分散法に従って、ボールミル、コロイドミル、サンドグラインダーミル、マントンゴーリン、マイクロフルイダイザー又は超音波によって、カプラー化合物の粉末を水の中に分散して用いる事もできる。

【0142】

本発明に用いるカプラー化合物は、支持体上、感光性ハロゲン化銀及び還元可能な銀塩と同一の面であればいずれの層に添加してもよいが、ハロゲン化銀を含む層またはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0143】

本発明に用いるカプラー化合物の添加量は、ハロゲン化銀の銀1mol当たり0.2~1,000mmolが好ましく、より好ましくは0.3~500mmolであり、さらに好ましくは1~200mmolである。カプラー化合物は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0144】

また、本発明には以下のような機能性カプラーを使用しても良い。

【0145】

(a) 発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとして、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE 3,234,533に記載のカプラー。

【0146】

(b) 発色色素の不要な吸収を補正するためのカプラーとして、EP456,257A1号に記載のイエローカラードシアンカプラー、該EPに記載のイエローカラードマゼンタカプラー、US4,833,069号に記載のマゼンタカラードシアンカプラー、US4,837,136号の(2)、W092/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー（特に36-45頁の例示化合物）。

【0147】

(C) 現像主葉酸化体と反応して写真的に有用な化合物残渣を放出する化合物（カプラーを含む）としては、以下の(i)~(vi)ものが挙げられる。

(i) 現像抑制剤放出化合物：EP378,236A1号の11頁に記載の式(I)~(IV)で表

わされる化合物、EP436,938A2号の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物、EP 568,037A の式(I) で表わされる化合物、EP 440,195A2の5 ~6 頁に記載の式(I), (II), (III)で表わされる化合物。

(ii) 漂白促進剤放出化合物：EP 310,125A2の5 頁の式(I), (I')で表わされる化合物及び特開平6-59411 の請求項1 の式(I) で表わされる化合物。

(iii) リガンド放出化合物：US 4,555,478のクレーム1 に記載のLIG-X で表わされる化合物。

(iv) ロイコ色素放出化合物：US 4,749,641のカラム3 ~ 8 の化合物1 ~ 6; 蛍光色素放出化合物、US 4,774,181のクレーム1 のCOUP-DYEで表わされる化合物。

(v) 現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物：US 4,656,123のカラム3 の式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物及びEP 450,637A2の75頁36~38行目のExZK-2。

(vi) 離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US 4,857,447のクレーム1 の式(I) で表わされる化合物、特願平4-134523号の式(1)で表わされる化合物、EP440,195A2の5、6頁に記載の式(I), (II), (III)で表わされる化合物、特願平4-325564号の請求項1 の式(I)で表わされる化合物—リガンド放出化合物、US4,555,478号のクレーム1 に記載のLIG-Xで表わされる化合物。

#### 【0148】

このような機能性カプラーは、先に述べた発色に寄与するカプラー 1 molに対し、0.05~10mol、好ましくは0.1~5mol用いることが好ましい。

#### 【0149】

なお、色素供与性カプラー及び発色現像主薬は、共に感光層に含まれていても良いが、反応可能な状態であれば別層に分割して添加することもできる。例えば発色現像主薬を含む層とカプラーを含む感光層とを別層にすると感光材料の生保存性の向上がはかれる。

#### 【0150】

各層の分光感度及びカプラーの色相の関係は任意であるが、赤色感光層にシアノカプラー、緑色感光層にマゼンタカプラー、青色感光層にイエローカプラーを用いると、従来のカラーペーパー等に直接投影露光できる。

#### 【0151】

## (4) バインダー

バインダーとしては、よく知られている天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなどから任意のものを選択することができる。当然ながら、コポリマー及びターポリマーも含まれる。必要に応じて、これらのポリマーを2種またはそれ以上組合せて使用することができる。そのようなポリマーは、成分をその中に保持するのに十分な量で使用される。すなわち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で使用される。効果的な範囲は、当業者が適切に決定することができる。

【0152】

## (5) その他の添加剤

本発明における感光性ハロゲン化銀および／または還元可能な銀塩は、既知のカブリ防止剤、安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対してさらに保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤及び安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号明細書及び同第2,694,716号明細書に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号明細書及び同第2,444,605号明細書に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号明細書に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号明細書に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号明細書に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号明細書に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号明細書に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号明細書に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号明細書及び同第2,597,915号明細書に記載のパラジウム、白金及び金塩、米国特許第4,108,665号明細書および同第4,442,202号明細書に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号明細書および同第4,137,079号明細書、同第4,138,365号明細書及び同第4,459,350号明細書に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号明細書に記載のリン化合物などがある。

【0153】

本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号公報、同50-120328号公報、同51-121332号公報、同54-58022号公報、同56-70543号公報、同56-99335号公報、同59-90842号公報、同61-129642号公報、同62-129845号公報、特開平6-208191号公報、同7-5621号公報、同7-2781号公報、同8-15809号公報、米国特許第5,340,712号明細書、同第5,369,000号明細書及び同第5,464,737号明細書に開示されているような化合物が挙げられる。

#### 【0154】

これらのカブリ防止剤あるいは安定剤のハロゲン化銀乳剤への添加は、乳剤調製のいかなる時期でも良い。化学増感終了後塗布液調製時、化学増感終了時、化学増感途中、化学増感前、粒子形成終了後脱塩前、粒子形成中、あるいは粒子形成に先立って添加するなどの種々の方法を単独あるいは組み合わせて用いることができる。

#### 【0155】

これらのカブリ防止剤あるいは安定剤の添加量はハロゲン化銀乳剤のハロゲン組成や目的に応じて多岐にわたるが、概ねハロゲン化銀1 mol当たり $10^{-6} \sim 10^{-1}$  mol、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$  molの範囲である。

#### 【0156】

また感光層に硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としては、米国特許第4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報等に記載のポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号明細書等に記載のエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報等に記載のビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

#### 【0157】

また、塗布性、帶電改良などを目的として界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号公報、米国特許第5,380,644号明細書等に記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号公報、同63-188135号公報等に記載のフッ素系界面活性剤、米国特許第3,885,965号明細書等に記載のポリシロキサン系界面活性剤、特開平6-301140号公報等に記載の

ポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

## 【0158】

以上述べてきたような本発明の感光材料に使用される写真用添加剤は、リサーチ・ディスクロージャー誌（以下RDと略記）No.17643（1978年12月）、同No.18716（1979年11月）及び同No.307105（1989年11月）に記載されており、その該当箇所を下記にまとめる。

## 【0159】

## 《写真用添加剤》

<u>添加剤の種類</u>	<u>R D 17643</u>	<u>R D 18716</u>	<u>R D 307105</u>
化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
感度上昇剤		648頁右欄	
分光増感剤	23~24頁	648頁右欄	866~868頁
強色増感剤		~649頁右欄	
増白剤	24頁	648頁右欄	868頁
カブリ防止剤	24~26頁	649頁右欄	868~870頁
光吸收剤	25~26頁	649頁右欄	873頁
フィルター染料		~650頁左欄	
色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
硬膜剤	26頁	651頁左欄	874~875頁
バインダー	26頁	651頁左欄	873~874頁
可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
塗布助剤	26~27頁	650頁右欄	875~876頁
スタチック防止剤	27頁	650頁右欄	876~877頁
マット剤			878~879頁

## 【0160】

## [C] 支持体

本発明の感光材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体としては、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロース

フィルム、セルロースエステルフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などが挙げられる。可撓性基材、特に、バライタおよび／または部分的にアセチル化された $\alpha$ -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2～10の $\alpha$ -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。

## 【0161】

このような支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。これらのうちでも75～200 $\mu\text{m}$ 程度の2軸延伸したポリエチレンテレフタレート(PET)が特に好ましい。

## 【0162】

一方、プラスチックフィルムを80°C以上の処理の熱現像機に通すと一般にフィルムの寸法が伸縮する。本発明では二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みをなくす工夫をした、寸法変化の小さいフィルムを用いることが好ましい。例えば、熱現像用写真乳剤を塗布する前に100°C～210°Cの範囲で熱処理したポリエチレンテレフタレートなどが好ましく用いられる。ガラス転移温度の高いものも好ましく、ポリエーテルエチルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート等が使用できる。

## 【0163】

## [D] 感光材料の層構成

本発明の感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光層が設けられていればよい。

## 【0164】

層構成の典型例として、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る単位感光層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料を挙げることができる。該感光層は青色光、緑色光及び赤色光の何れかに感色性を有する単位感光層である。多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光層の配列が、支持体側から順に赤感色性

層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光層が挟まれたような設置順をもとり得る。

## 【0165】

各単位感光層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1,121,470あるいはGB 923,045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、同62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

## 【0166】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光層(BL)／高感度青感光層(BH)／高感度緑感光層(GH)／低感度緑感光層(GL)／高感度赤感光層(RH)／低感度赤感光層(RL)の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。

## 【0167】

また特公昭55-34932公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

## 【0168】

また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

## 【0169】

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

## 【0170】

色再現性を改良するために、US 4,663,271、同4,705,744、同4,707,436、特開昭62-160448、同63-89850 の明細書に記載のBL,GL,RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

## 【0171】

各層の分光感度及びカプラーの色相の関係は任意であるが、赤色感光層にシアンカプラー、緑色感光層にマゼンタカプラー、青色感光層にイエローカプラーを用いると、従来のカラーペーパー等に直接投影露光できる。

## 【0172】

感光部材には、上記のハロゲン化銀乳剤層の間及び最上層、最下層には、保護層、下塗り層、中間層、イエローフィルター層、ハレーション防止層などの各種の非感光層を設けても良く、支持体の反対側にはバック層などの種々の補助層を設けることができる。具体的には、上記特許記載のような層構成、米国特許第5,051,335号記載のような下塗り層、特開平1-167838号、特開昭61-20943号記載のような固体顔料を有する中間層、特開平1-120553号、同5-34884号、同2-64634号記載のような還元剤や現像抑制剤放出性化合物(DIR化合物)を有する中間層、米国特許第5,017,454号、同5,139,919号、特開平2-235044号記載のような電子伝達剤を有する中間層、特開平4-249245号記載のような還元剤を有する保護層またはこれらを組み合わせた層などを設けることができる。

## 【0173】

## [II] 本発明の感光材料を用いた画像形成方法

本発明のハロゲン化銀写真感光材料を用いて写真像を得るための露光は、常法を適用できる。すなわち、自然光(日光)、タンクスステン電灯、蛍光灯、水銀灯、キセノンアーク灯、炭素マーク灯、キセノンフラッシュ灯、陰極線管フライングスポット、発光ダイオード、レーザー光(例えばガスレーザー、YAGレーザー

、色素レーザー、半導体レーザーなど)など赤外光を含む公知の多種の光源をいずれでも用いることができる。また電子線、X線、 $\gamma$ 線、 $\alpha$ 線などによって励起された蛍光体から放出する光によって露光されてもよい。露光時間は通常カメラで用いられる1/1000秒から1秒の露光時間はもちろん、1/1000秒より短い露光を用いることもできるし(たとえばキセノン閃光灯や陰極線管を用いた場合)、1秒より長い露光を用いることもできる。必要に応じて色フィルターで露光に用いられる光の分光組成を調節することができる。

#### 【0174】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の現像方法については特に制限はなく、例えばResearch Disclosure 176巻28~30頁に記載されているような、公知の方法及び公知の処理液のいずれをも適用することができる。この写真処理は、目的に応じて、銀画像を形成する写真処理(黑白写真処理)、あるいは色素像を形成する写真処理(カラー写真処理)のいずれであってもよい。処理温度は普通18°Cから50°Cの間に選ばれるが、18°Cより低い温度または50°Cを越える温度としてもよい。

#### 【0175】

特に、高温迅速処理、例えば、現像温度としては、30°C~50°C、現像時間としては20秒~240秒(黑白写真処理においては好ましくは20~150秒、カラー写真処理においては好ましくは120~240秒)の処理においてカブリを抑えたり写真性の変動を抑える点などで好ましい。

#### 【0176】

本発明の感光材料を熱現像感光材料として用いる場合、いかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。熱現像機の好ましい態様としては、熱現像感光材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして、特公平5-56499号公報、特許第684453号明細書、特開平9-292695号公報、特開平9-297385号公報及び国際公開W095/30934号公報に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして、特開平7-13294号公報、国際公開W097/28489号公報、同97/28488号公報及び同97/28487号公報に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。好ましい

現像温度としては80~250°Cであり、さらに好ましくは100~140°Cである。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒がさらに好ましい。

## 【0177】

本発明の感光材料を現像した後、感光材料上に得られた画像情報を、スキャナーにより消色開始温度(T)以上の温度で読み取り、画像データを作成する。

## 【0178】

熱現像の場合は、熱現像時に可逆消色性着色層が消色するので、熱現像後、複色が著しくない温度に保った状態で、感光材料上の画像をスキャナーで読み取り、再生可能なデジタル画像データを作成することが好ましい。

## 【0179】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

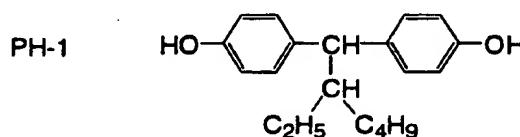
## 【0180】

実施例1

ロイコ色素(67)(AH-1)26g、下記顕色剤(PH-1)25g、消色剤ステアリルアルコール45g及び酢酸エチル50gを混合し、60°Cに加熱して均一液とした。この液を石灰処理ゼラチン7g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.4g、水100gを混合した液に添加し、ホモジナイザーで乳化分散し、ハレーション防止層用可逆消色性着色物分散液を得た。

## 【0181】

## 【化32】



## 【0182】

この分散液20g、石灰処理ゼラチンの14%水溶液11g、水19gを混合し、ゼラチンを下塗りしたポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布量35cc/m<sup>2</sup>で塗布

、乾燥し、着色フィルムを得た。

【0183】

この着色フィルムを60°Cに加熱すると、速やかに濃度が1/3になった。温度を上げると更に濃度が下がり、110°Cで完全に消色した。この消色フィルムを室温に戻すと徐々に濃度が回復し、2分後に元の濃度になった。この変化は5回繰り返しても同様であった。

【0184】

実施例2

＜イエローフィルター層用可逆消色性着色物分散液の調製＞

ロイコ色素(7)(YF-1)22g、顕色剤(PH-1)25g、消色剤ステアリルアルコール45g及び酢酸エチル50gを混合し、60°Cに加熱して均一液とした。この液を石灰処理ゼラチン7g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.4g、水100gを混合した液に添加し、ホモジナイザーで乳化分散し、イエローフィルター層用可逆消色性着色物分散液を得た。

【0185】

＜マゼンタフィルター層用可逆消色性着色物分散液の調製＞

ロイコ色素として、YF-1の代わりにロイコ色素(22)(MF-1)26gを用いる以外は同様にして、マゼンタフィルター層用可逆消色性着色物分散液を得た。

【0186】

＜ハロゲン化銀乳剤の調製＞

(i) 乳剤A-1の調製

平均分子量15000のゼラチン0.37g、酸化処理ゼラチン0.37gおよび臭化カリウム0.7gを含む蒸留水930mlを反応容器中に入れ、38°Cに昇温した。この溶液に強く攪拌しながら硝酸銀0.34gを含む水溶液30mlと臭化カリウム0.24gを含む水溶液30mlとを20秒間で添加した。添加終了後1分間40°Cに保った後、反応溶液の温度を75°Cに上昇させた。アミノ基をトリメリト酸で修飾したゼラチン27.0gを蒸留水200mlと共に加えた後、硝酸銀23.36gを含む水溶液100mlと臭化カリウム16.37gを含む水溶液80mlとを添加流量を加速しながら36分間にわたって添加した。次いで硝酸銀83.2gを含む水溶液250mlと沃化カリウムを臭化カリウムとのmol比3

：9.7で含む水溶液（臭化カリウムの濃度26%）とを添加流量を加速しながら、かつ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して-50mVとなるように60分間で添加した。さらに硝酸銀18.7gを含む水溶液75mlと臭化カリウムの21.9%水溶液とを10分間にわたって、かつ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して0mVとなるように添加した。添加終了後1分間75°Cに保った後、反応液の温度を40°Cに下降させた。次いで、p-沃化アセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム一水塩10.5gを含む水溶液100mlを添加し、反応液のpHを9.0に調製した。次いで、亜硫酸ナトリウム4.3gを含む水溶液50mlを添加した。添加終了後、40°Cで3分保った後、反応液の温度を55°Cに昇温した。反応液のpHを5.8に調製した後、ベンゼンチオスルフィン酸ナトリウム0.8mg、ヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム0.04mg及び臭化カリウム5.5gを加え、55°Cで1分間保った後、さらに硝酸銀44.3gを含む水溶液180mlと臭化カリウム34.0g及びヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム8.9mgを含む水溶液160mlとを30分間にわたって添加した。温度を下げ、定法に従って脱塩を行った。脱塩終了後、ゼラチンを7重量%となるように添加し、pHを6.2に調整した。

## 【0187】

得られた乳剤は球相当の直径で表した平均粒子サイズ1.15μm、平均粒子厚み0.12μ、平均アスペクト比が24.0の六角平板状粒子よりなる乳剤であった。この乳剤を乳剤A-1とした。

## 【0188】

## (ii) 乳剤A-2、乳剤A-3の調製

粒子形成の最初に添加する硝酸銀と臭化カリウムの量を変えることにより、形成される核の個数を変えた以外は、上記乳剤A-1と同様の方法により乳剤A-2、乳剤A-3を調製した。ただし、ヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム及びヘキサシアノ鉄(II)酸カリウムの添加量は粒子体積に反比例させて、p-沃化アセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム一水塩の添加量は粒子の周長に比例させて変化させた。得られた乳剤A-2は、球相当の直径で表した平均粒子サイズ0.75μm、平均粒子厚み0.11μm、平均アスペクト比が14.0の六角平板状粒子であった。また、乳剤A-3は、球相当の直径で表した平均粒子サイズ0.52μ

m、平均粒子厚み0.09μ、平均アスペクト比11.3の六角平板状粒子であった。

【0189】

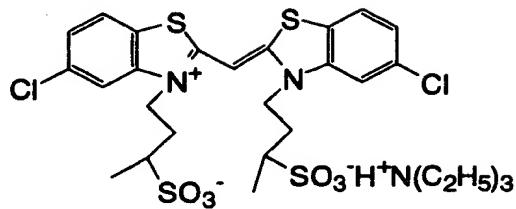
(iii) 化学増感、分光増感

乳剤A-1に、40℃で沃化カリウム1%水溶液を5.6ml添加してから、下記の青感光性増感色素を $8.2 \times 10^{-4}$ mol/molAg、化合物1、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム及びモノ（ペンタフルオロフェニル）ジフェニルホスフィンセレニドを添加して分光増感及び化学増感を施した。このとき、化学増感剤の量は乳剤の化学増感の程度が最適になるように調節した。乳剤増感終了後、下記安定剤Sを添加した。

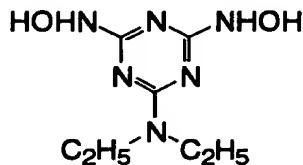
【0190】

【化33】

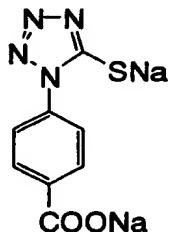
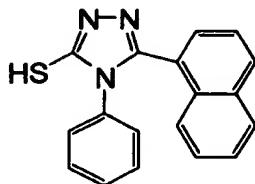
## 青感光性増感色素



## 化合物1



## 安定剤S（下記の混合物）

乳剤A-1に対して $2 \times 10^{-4}$  mol/molAg乳剤A-1に対して $8 \times 10^{-5}$  mol/molAg

【0191】

こうして調製した青感光性乳剤をA-1 bとした。同様に、各乳剤に分光増感及び化学増感を施し、乳剤A-2 b及びA-3 bを調製した。ただし、分光増感色素の添加量は各乳剤中のハロゲン化銀粒子の表面積に応じて変化させた。また

、化学増感に用いる各薬品量も、各乳剤の化学増感の程度が最適になるように調節した。

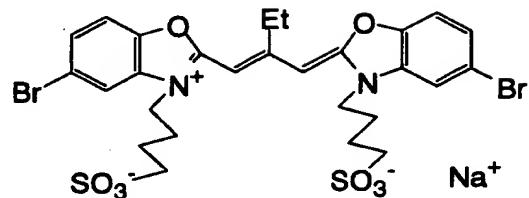
【0192】

同様に、分光増感色素を変えることで緑感光性乳剤A-1 g、A-2 g及びA-3 g、赤感光性乳剤A-1 r、A-2 r及びA-3 rを調製した。

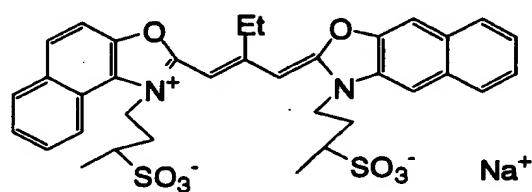
【0193】

【化34】

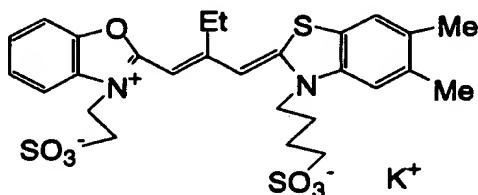
## 緑感光性増感色素I

乳剤A-1に対して $5.5 \times 10^{-4}$ mol/molAg

## 緑感光性増感色素II

乳剤A-1に対して $1.3 \times 10^{-4}$ mol/molAg

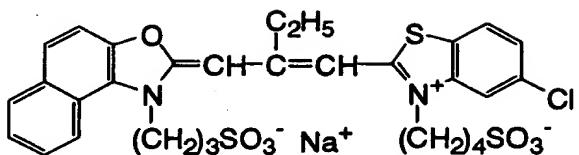
## 緑感光性増感色素III

乳剤A-1に対して $4.8 \times 10^{-5}$ mol/molAg

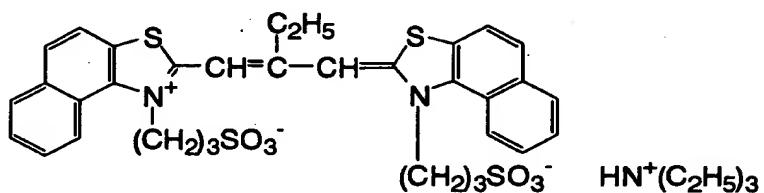
【0194】

【化35】

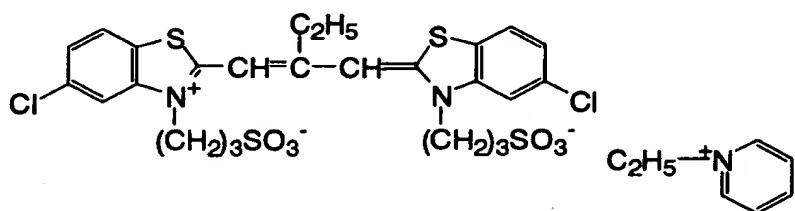
## 赤感光性増感色素I

乳剤A-1に対して $2.5 \times 10^{-4}$  mol/molAg

## 赤感光性増感色素II

乳剤A-1に対して $6.3 \times 10^{-5}$  mol/molAg

## 赤感光性増感色素III

乳剤A-1に対して $3.1 \times 10^{-4}$  mol/molAg

【0195】

## &lt;脂肪酸銀塩の調製&gt;

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）87.6g、蒸留水423ml、5N-NaOH水溶液49.2ml、tert-ブタノール120mlを混合し、75°Cにて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4gの水溶液206.2ml（pH4.0

) を用意し、10℃にて保温した。635mlの蒸留水と30mlのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ62分10秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようになり、その後ベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

#### 【0196】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウエットケーキとして保管した。

#### 【0197】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で平均球相当径 $0.52 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。

#### 【0198】

乾燥固形分100g相当のウエットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）7.4g及び水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

#### 【0199】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-E H、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Z

インタラクションチャンバー使用)の圧力を $1750\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで $18^\circ\text{C}$ の分散温度に設定した。

## 【0200】

## &lt;5-アミノ-3-ベンジルチオトリアゾール銀の調整方法&gt;

5-アミノ-3-ベンジルチオトリアゾール11.3gと水酸化ナトリウム1.1g、ゼラチン10gを水1000Lに溶解して $50^\circ\text{C}$ に保ち、攪拌した。次に、硝酸銀8.5gを水100mLに溶かし、溶液を2分間で上記溶液に添加した。この乳剤のpHを調整する事により乳剤を沈降させ、過剰の塩を除去した。その後、pHを6.0に合わせ、収量400gの5-アミノ-3-ベンジルチオトリアゾール銀乳剤を得た。

## 【0201】

## &lt;有機ポリハロゲン化合物-1分散物の調製&gt;

トリブロモメチルナフチルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポバールMP203)の20質量%水溶液2.5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.36\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【0202】

## &lt;有機ポリハロゲン化合物-2分散物の調製&gt;

有機ポリハロゲン化合物-1分散物と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリブロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)フェニル)スルホン5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が2

5質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.38\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【0203】

## &lt;有機ポリハロゲン化合物-3分散物の調製&gt;

有機ポリハロゲン化合物-1分散物と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリブロモメチルフェニルスルホン5kgを用い、20質量%MP203水溶液を5kgとし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が30質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは $10^{\circ}\text{C}$ 以下で保管した。

## 【0204】

## &lt;カプラー、発色現像主薬を含有する乳化分散物の調製&gt;

イエローカプラー (CP-107) 8.95g、化合物 (DEVP-23) 3.65g、高沸点有機溶媒(g)6.30g及び酢酸エチル50.0mlを $60^{\circ}\text{C}$ で溶解した。石灰処理ゼラチン18.0gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.8gを溶解した水溶液200g中に先の溶液を混合し、ディゾルバー攪拌機を用いて10000回転で20分間かけて乳化分散した。分散後、全量が300gとなるように蒸留水を加え、2000回転で10分間混合した。

## 【0205】

同様に、イエローカプラー (CP-107) 8.95g、化合物 (DEVP-26) 10.77g、被り防止剤 (d) 0.17g、(e)0.28 g、高沸点有機溶媒 (f) 9.08 g 及び酢酸エチル50.0mlを $60^{\circ}\text{C}$ で溶解した。石灰処理ゼラチン18.0gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.8gを溶解した水溶液200g中に先の溶液を混合し、ディゾルバー攪拌機を用いて10000回転で20分間かけて乳化分散した。分散後、全量が300gとな

るよう蒸留水を加え、2000回転で10分間混合した。

【0206】

次いで、同様にマゼンタカプラー及びシアンカプラーの分散物も調製した。マゼンタカプラー(CP-205)4.68g、(CP-210)2.38g、化合物(DEVP-23)2.74g、高沸点有機溶媒(g)9.76g及び酢酸エチル38.0mlを60℃で溶解した。石灰処理ゼラチン12.2gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.8gを溶解した水溶液150g中に先の溶液を混合し、ディゾルバー攪拌機を用いて10000回転で20分間かけて乳化分散した。分散後、全量が300gとなるよう蒸留水を加え、2000回転で10分間混合した。

【0207】

また、マゼンタカプラー(CP-205)4.68g、(CP-210)2.38g、化合物(DEVP-26)8.13g、被り防止剤(d)0.11g、高沸点有機溶媒(j)7.52gおよび酢酸エチル38.0mlを60℃で溶解した。石灰処理ゼラチン12.2gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.8gを溶解した水溶液150g中に先の溶液を混合し、ディゾルバー攪拌機を用いて10000回転で20分間かけて乳化分散した。分散後、全量が300gとなるよう蒸留水を加え、2000回転で10分間混合した。

【0208】

シアンカプラー(CP-320)7.30g、シアンカプラー(CP-324)3.09g、現像主薬(DEVP-23)4.3g、高沸点有機溶媒(g)11.62g及び酢酸エチル38.0mlを60℃で溶解した。石灰処理ゼラチン12.2gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.8gを溶解した水溶液150g中に先の溶液を混合し、ディゾルバー攪拌機を用いて10000回転で20分間かけて乳化分散した。分散後、全量が300gとなるよう蒸留水を加え、2000回転で10分間混合した。

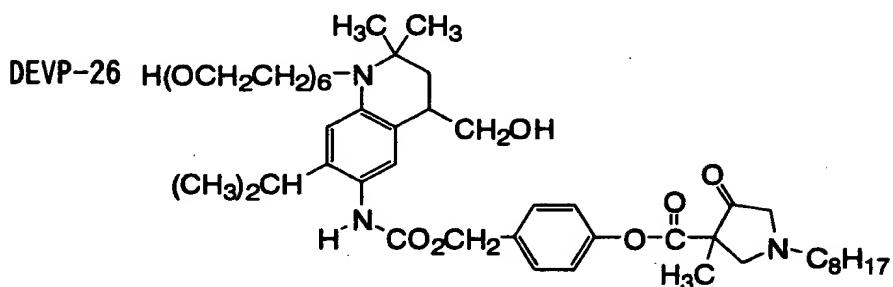
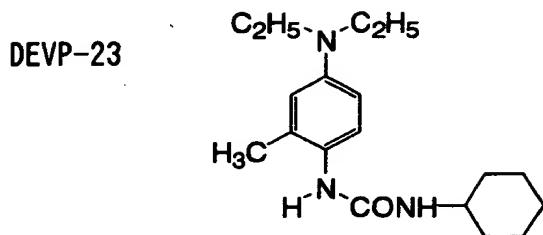
【0209】

また、シアンカプラー(CP-320)7.30g、シアンカプラー(CP-324)3.09g、現像主薬(DEVP-26)12.85g、被り防止剤(d)0.15g、高沸点有機溶媒(j)11.62g及び酢酸エチル38.0mlを60℃で溶解した。石灰処理ゼラチン12.2gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.8gを溶解した水溶液150g中に先の溶液を混合し、ディゾルバー攪拌機を用いて10000回転で20分間かけて乳化分散した。分散

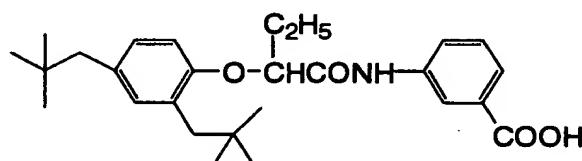
後、全量が300gとなるように蒸留水を加え、2000回転で10分間混合した。

【0210】

【化36】



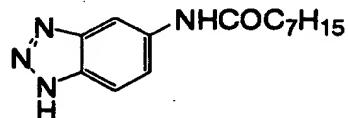
### 高沸点有機溶媒(g)



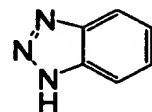
[0 2 1 1]

【化37】

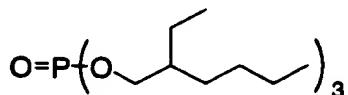
### 被り防止剤(d)



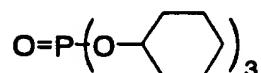
### 被り防止剤(e)



### 高沸点有機溶媒(f)



### 高沸点有機溶媒(j)



## 【0212】

## &lt;支持体の作成&gt;

支持体に下塗層、帯電防止層（バック第1層）、磁気記録層（バック第2層）、バック第3層を形成した。

## (1)支持体の作製

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。ポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレート（PEN）100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P.326（チバ・ガイギーCiba-Geigy社製）2重量部とを均一に混合した後、30°Cにて溶融後、T型ダイから押し出し、140°Cで3.3倍の縦延伸を行い、続いて4.0倍の横延伸を行い、さらに250°Cで6秒間熱固定して厚さ90μmのPENフィルムを得た。尚このPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料（公開技報：公技番号94-6023号記載のI-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5）を適量添加した。さらに、直径30cmのステンレス巻芯に巻き付けて、110°C、48時間の熱履歴を与え、巻癖のつきにくい支持体とした。

## 【0213】

## (2)下塗層の塗設

PEN支持体の両面に以下に従ってグロー処理を施した。直径2cm、長さ40cmの棒状電極を10cm間隔で4本、真空タンク内の絶縁板上に固定した。この時、フィルムが電極から15cm離れたところを走行するように設定した。また、直径50cmの温度コントローラー付き加熱ロールを電極の直前に設置し、フィルムがこの加熱ロールに3/4周接触するように設定した。厚さ90μm、幅30cmの2軸延伸フィルムを走行させ、加熱ロールと電極ゾーンの間のフィルム面の温度が115°Cになるように加熱ロールで加熱した。次いで、このフィルムを15cm/秒の速度で搬送しグロー処理を実施した。

## 【0214】

真空槽内の圧力は26.5Pa、雰囲気気体中のH<sub>2</sub>O分圧は75%で行った。放電周波数は30kHz、出力2500W、処理強度は0.5KV・A・分/m<sup>2</sup>で行った。真空グロー放電電極は特開平7-3056記載の方法に従った。

## 【0215】

グロー処理したPEN支持体の片面（乳剤側）に下記の处方で下塗層を設けた。乾燥膜厚は0.02μmになるように設計した。乾燥温度は115°C、3分とした。

## 【0216】

下塗層塗布液の組成

ゼラチン	83重量部
水	291重量部
サリチル酸	18重量部
エアロジルR972（日本エアロジル（株）製、コロイダルシリカ	1重量部
メタノール	6900重量部
n-プロパノール	830重量部
特開昭51-3619号記載のポリアマイド-エピクロロヒドリン樹脂	25重量部

## 【0217】

## (3) 帯電防止層（パック第1層）の塗設

SN-100（石原産業（株）製導電性微粒子）40重量部と水60重量部の混合液に1Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えながら攪拌機で粗分散した後、横型サンドミルで分散して二次粒子の平均粒径0.06μmの導電性微粒子分散液（pH=7.0）を得た。

## 【0218】

下記組成の塗布液を表面処理したPEN支持体の上（パック側）に、導電性微粒子の塗布量が270mg/m<sup>2</sup>となるように塗布した。乾燥条件は115°C、3分とした。

## 【0219】

帯電防止層塗布液の組成

SN-100（石原産業（株）製、導電性微粒子）	270重量部
ゼラチン	23重量部
レオドールTW-L120（花王（株）製、界面活性剤）	6重量部
デナコールEX-521（ナガセ化成工業（株）製、硬膜剤）	9重量部
水	5000重量部

## 【0220】

## (4) 磁気記録層（バック第2層）の塗設

磁気粒子CSF-4085V2（戸田工業（株）製， $\text{Co}$ を被着した $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）の表面に、磁気粒子に対して16重量%のX-12-641（信越化学工業（株）製シランカップリング剤）を表面処理した。

## 【0221】

下記組成の塗布液をバック第1層の上に、シランカップリング剤処理したCSF-4085V2の塗布量が $62\text{mg}/\text{m}^2$ となるように塗布した。尚、上記磁気粒子と研磨材の分散法は特開平6-035092号の手法に従った。乾燥条件は $115^\circ\text{C}$ 、1分とした。

## 【0222】

磁気記録層塗布液の組成

ジアセチルセルロース（バインダー）	1140重量部
X-12-641処理CSF-4085V2（磁気粒子）	62重量部
AKP-50（住友化学（株）製アルミナ、研磨材）	40重量部
ミリオネットMR-400（日本ポリウレタン（株）製、硬膜剤）	71重量部
シクロヘキサン	12000重量部
メチルエチルケトン	12000重量部

## 【0223】

X-ライト（ブルーフィルター）での磁気記録層のDBの色濃度増加分は約0.1、また、磁気記録層の飽和磁化モーメントは $4.2\text{emu}/\text{g}$ 、保磁力 $7.3 \times 10^4\text{A}/\text{m}$ 、角形比は65%であった。

## 【0224】

## (5) バック第3層の塗設

感光材料の磁気記録層側にバック第3層を塗設した。下記構造のワックス(1-2)を高圧ホモジナイザーを用いて水中で乳化分散し、濃度10重量%、重量平均径0.25 $\mu\text{m}$ のワックス水分散物を得た。

## 【0225】

## ワックス(1-2)



## 【0226】

下記組成の塗布液を磁気記録層（バック第2層）の上に、ワックスの塗布量が  $27\text{mg}/\text{m}^2$  となるように塗布した。乾燥条件は  $115^\circ\text{C}$ 、1分とした。

〔0227〕

### バック第3層塗布液の組成

上記ワックス水分散物 (10重量%)	270重量部
純水	176重量部
エタノール	7123重量部
シクロヘキサン	841重量部

[0228]

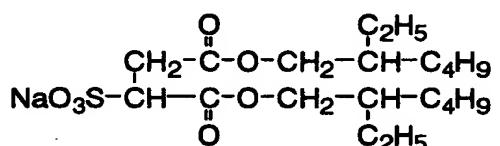
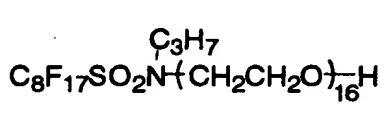
以上の材料及び実施例1で作成したものと同じハレーション防止層用可逆消色性着色物分散物を用いて、表1に示す多層カラー熱現像用感光材料101、102を作成した。

[0229]

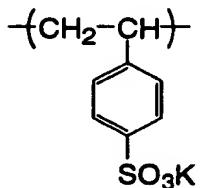
【化38】

### 界面活性剂(q)

### 界面活性剂(r)



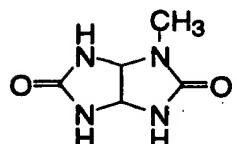
### 水溶性ポリマー(s)



### 硬膜剂(t)



## ホルマリンスカベンジャ(u)



【0230】

【表1】(単位は質量部)

表1

		試料101	試料102
保護層	石灰処理ゼラチン	914	石灰処理ゼラチン
	マット剤(シリカ)	50	マット剤(シリカ)
	界面活性剤(q)	30	界面活性剤(q)
	界面活性剤(r)	40	界面活性剤(r)
	水溶性ポリマー(s)	15	水溶性ポリマー(s)
	硬膜剤(t)	110	硬膜剤(t)
中間層	石灰処理ゼラチン	600	石灰処理ゼラチン
	界面活性剤(r)	5	界面活性剤(r)
	4-メチルフルタル酸	102	
	フルタル酸	282	
	ホルマリンスカベンジャ(u)	300	ホルマリンスカベンジャ(u)
	Dソルビトール	50	Dソルビトール
	水溶性ポリマー(s)	15	水溶性ポリマー(s)
イエロー発色層 (高感度層)	石灰処理ゼラチン	1750	石灰処理ゼラチン
	乳剤(塗布銀量換算)	A-1b	乳剤(塗布銀量換算)
		550	A-1b
	ペヘン酸銀	1600	5-アミノ-3-ベンジルチオトリアゾール銀
	1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカブト -1,3,4-トリアゾール	32	
	イエローカプラー(CP-107)	179	イエローカプラー(CP-107)
	DEVP-23	73	DEVP-26
	6-イソプロピルフルタジン	185	
	ポリハロゲン化合物1	127	
	ポリハロゲン化合物2	41	被り防止剤(d)
	ポリハロゲン化合物3	42	被り防止剤(e)
	高沸点有機溶媒(g)	126	高沸点有機溶媒(f)
	界面活性剤(y)	27	界面活性剤(y)
	Dソルビトール	200	Dソルビトール
	水溶性ポリマー(s)	1	水溶性ポリマー(s)
イエロー発色層 (中感度層)	変性ポバールMP-203	226	
	変性ポリビニルアルコールPVA217	118	
	石灰処理ゼラチン	1470	石灰処理ゼラチン
	乳剤(塗布銀量換算)	A-2b	乳剤(塗布銀量換算)
		263	A-2b
	ペヘン酸銀	1600	5-アミノ-3-ベンジルチオトリアゾール銀
	1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカブト -1,3,4-トリアゾール	32	185
	イエローカプラー(CP-107)	269	イエローカプラー(CP-107)
	DEVP-23	109	DEVP-26
	6-イソプロピルフルタジン	185	
	ポリハロゲン化合物1	127	
	ポリハロゲン化合物2	41	被り防止剤(d)
	ポリハロゲン化合物3	42	被り防止剤(e)
	高沸点有機溶媒(g)	189	高沸点有機溶媒(f)
	界面活性剤(y)	28	界面活性剤(y)
	Dソルビトール	150	Dソルビトール
	水溶性ポリマー(s)	2	水溶性ポリマー(s)
	変性ポバールMP-203	251	
	変性ポリビニルアルコールPVA217	118	

表1 (続き)

試料101		試料102		
イエロー発色層 (低感度層)	石灰処理ゼラチン 乳剤(塗布銀量換算)	1680 A-3b 240 ペヘン酸銀 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカブト -1,3,4-トリアゾール イエローカブラー(CP-107) DEVP-23 6-イソプロピルフタラジン ポリハロゲン化合物1 ポリハロゲン化合物2 ポリハロゲン化合物3 高沸点有機溶媒(g) 界面活性剤(y) Dソルビトール 水溶性ポリマー(s) 変性ポバールMP-203 変性ポリビニルアルコールPVA217	1680 A-3b 240 1334 27 448 182 154 106 34 35 315 30 150 3 272 99	
中間層 (イエローフィルター層)	石灰処理ゼラチン 界面活性剤(y) 界面活性剤(r) ロイコ色素YF-1 顔色剤PH-1 ステアリルアルコール 水溶性ポリマー(s)	1120 15 24 220 250 450 15	石灰処理ゼラチン 界面活性剤(y) 界面活性剤(r) ロイコ色素YF-1 顔色剤PH-1 ステアリルアルコール 水溶性ポリマー(s)	1120 15 24 220 250 450 15
マゼンダ発色層 (高感度層)	石灰処理ゼラチン 乳剤(塗布銀量換算)	781 A-1g 488 ペヘン酸銀 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカブト -1,3,4-トリアゾール マゼンダカブラー(CP-205) マゼンダカブラー(CP-210) DEVP-23 6-イソプロピルフタラジン ポリハロゲン化合物1 ポリハロゲン化合物2 ポリハロゲン化合物3 高沸点有機溶媒(g) 界面活性剤(y) Dソルビトール 水溶性ポリマー(s) 変性ポバールMP-203 変性ポリビニルアルコールPVA217	781 A-1g 488 803 16 47 24 27 93 64 21 21 98 8 100 8 108 59	
			被り防止剤(d) 被り防止剤(e) 高沸点有機溶媒(f) 界面活性剤(y) Dソルビトール 水溶性ポリマー(s)	8.5 14 454 30 150 3
			被り防止剤(d) 被り防止剤(e) 高沸点有機溶媒(f) 界面活性剤(y) Dソルビトール 水溶性ポリマー(s)	1.1 75 8 100 8

表1 (続き)

試料101		試料102		
マゼンダ発色層 (中感度層)	石灰処理ゼラチン 乳剤(塗布銀量換算)	659 A-2g 492 803 16 -1,3,4-トリアゾール マゼンダカブラー(CP-205) マゼンダカブラー(CP-210) DEVP-23 6-イソプロピルフラジン ポリハロゲン化合物1 ポリハロゲン化合物2 ポリハロゲン化合物3 高沸点有機溶媒(g) 界面活性剤(y) D'ソルビトール 水溶性ポリマー(s) 変性ポバールMP-203 変性ポリビニルアルコールPVA217	石灰処理ゼラチン 乳剤(塗布銀量換算)	659 A-2g 492 5-アミノ-3-ヘンジルチオトリアゾール銀 93 94 48 55 93 64 21 21 198 11 80 14 127 59
マゼンダ発色層 (低感度層)	石灰処理ゼラチン 乳剤(塗布銀量換算)	711 A-3g 240 1003 20 マゼンダカブラー(CP-205) マゼンダカブラー(CP-210) DEVP-23 6-イソプロピルフラジン ポリハロゲン化合物1 ポリハロゲン化合物2 ポリハロゲン化合物3 高沸点有機溶媒(g) 界面活性剤(y) D'ソルビトール 水溶性ポリマー(s) 変性ポバールMP-203 変性ポリビニルアルコールPVA217	石灰処理ゼラチン 乳剤(塗布銀量換算)	711 A-3g 240 5-アミノ-3-ヘンジルチオトリアゾール銀 155 234 119 137 116 80 26 27 490 29 80 14 208 74
中間層 (マゼンダフィルター層)	石灰処理ゼラチン 界面活性剤(y) 界面活性剤(r) ロイコ色素MF-1 顎色剤PH-1 ステアリルアルコール ホルマリンスカベンジャ(u) D'ソルビトール 水溶性ポリマー(s)	850 15 24 170 163 294 300 80 15	石灰処理ゼラチン 界面活性剤(y) 界面活性剤(r) ロイコ色素MF-1 顎色剤PH-1 ステアリルアルコール ホルマリンスカベンジャ(u) D'ソルビトール 水溶性ポリマー(s)	850 15 24 170 163 294 300 80 15

表1 (続き)

	試料101		試料102		
シアン発色層 (高感度層)	石灰処理ゼラチン 乳剤(塗布銀量換算)	842 A-1r 550 ベヘン酸銀 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカブト -1,3,4-トリアゾール シアカブラー(CP-320) シアカブラー(CP-324) DEVP-23 6-イソプロピルフタラジン ポリハロゲン化合物1 ポリハロゲン化合物2 ポリハロゲン化合物3 高沸点有機溶媒(g) 界面活性剤(y) Dソルビトール 水溶性ポリマー(s) 変性ポバールMP-203 変性ホリビニルアルコールPVA217	15 762 19 44 26 88 61 20 20 88 29 80 14 101 56	石灰処理ゼラチン 乳剤(塗布銀量換算)	842 A-1r 550 5-アミノ-3-ヘンジルチオトリアゾール銀 59
シアン発色層 (中感度層)	石灰処理ゼラチン 乳剤(塗布銀量換算)	475 A-2r 600 ベヘン酸銀 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカブト -1,3,4-トリアゾール シアカブラー(CP-320) シアカブラー(CP-324) DEVP-23 6-イソプロピルフタラジン ポリハロゲン化合物1 ポリハロゲン化合物2 ポリハロゲン化合物3 高沸点有機溶媒(g) 界面活性剤(y) Dソルビトール 水溶性ポリマー(s) 変性ポバールMP-203 変性ホリビニルアルコールPVA217	1143 23 56 131 78 132 91 29 30 209 29 80 14 178 85	石灰処理ゼラチン 乳剤(塗布銀量換算)	475 A-2r 600 5-アミノ-3-ヘンジルチオトリアゾール銀 132
				被り防止剤(d) 高沸点有機溶媒(j) 界面活性剤(y) Dソルビトール 水溶性ポリマー(s)	
				0.9 70 5 80 18	
				56 131 231 2.7 209 10 50 15	

表1 (続き)

試料101		試料102		
シアノ発色層 (低感度層)	石灰処理ゼラチン 乳剤(塗布銀量換算) 300 ペヘン酸銀 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカブト -1,3,4-トリアゾール シアノカブラー(CP-320) シアノカブラー(CP-324) DEVP-23 6-イソプロピルフタラジン ポリハロゲン化合物1 ポリハロゲン化合物2 ポリハロゲン化合物3 高沸点有機溶媒(g) 界面活性剤(y) Dソルビトール 水溶性ポリマー(s) 変性ポバールMP-203 変性ポリビニルアルコールPVA217	825 A-3r 1016 20 99 234 139 118 81 26 27 471 29 80 14 206 75	石灰処理ゼラチン 乳剤(塗布銀量換算) 300 5-アミノ-3-ヘンジルチオトリアゾール銀 157 シアノカブラー(CP-320) シアノカブラー(CP-324) DEVP-26 被り防止剤(d) 高沸点有機溶媒(j) 界面活性剤(y) Dソルビトール 水溶性ポリマー(s)	825 A-3r 300 157 99 234 411 4.8 372 17 100 10
ハレーション防止層	石灰処理ゼラチン 界面活性剤(y) ロイコ色素AF-1 顕色剤PH-1 ステアリルアルコール 水溶性ポリマー(s)	700 14 150 144 260 15	石灰処理ゼラチン 界面活性剤(y) ロイコ色素AF-1 顕色剤PH-1 ステアリルアルコール 水溶性ポリマー(s)	700 14 150 144 260 15
パック層付き透明PENベース(90 μm)				

## 【0231】

また、比較のため、感光材料101、102のイエローフィルター層、マゼンタフィルター層、ハレーション防止層からロイコ色素のみ除去した、無着色の比較感光材料103、104を作成した。これらの感光材料から試料片を切り出し、解像力チャートを介して10 luxで1/100秒の露光を施した。露光後、ヒートドラムを用いて熱現像した。現像条件は、感光材料101、103では120°C 15秒、102、104では150°C 20秒である。

## 【0232】

感光材料101、102では画像形成後、サンプルは全面黒に着色していたが、70°C ではかなり消色し、16本/mmのパターンもはっきり解像できている様子を観察することができた。103、104では解像力は10本/mm以下であった。

## 【0233】

実施例3

実施例2の感光材料101をAPSフォーマットに裁断、穿孔し、カートリッジに詰め、APSカメラに装填して人物とマクベスチャートを撮影した。

【0234】

この撮影済み感光材料をヒートドラムを用い、120°Cで15秒加熱した。感光材料上に得られた画像を、感光材料の温度が70°Cの場合及び25°Cの場合についてCCDラインスキャナーで読み取った。そのデータをワークステーション上で画像処理後、熱現像プリンター（PICTOGRAPHY 4000、富士写真フィルム（株）製）で出力した。70°Cで読み取った場合の画像は25°Cで読み取った場合に比べ、明らかに粒状性に優れていた。

【0235】

また、上記のAPSカートリッジ入りフィルムを70°Cで2時間放置後、室温に戻してから同様の試験をした。結果は同様であった。

【0236】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の感光材料は、常温では着色しているが、消色開始温度( $T$ )以上の温度で消色し、且つ、その色の濃度変化が可逆である可逆消色性着色層を有するため、処理前の過酷な保存条件においても機能を失うことがなく、必要な時に容易に消色することができる。露光後の液体処理により脱色することができない乾式処理においても着色層の消色が容易であるため、本発明の感光材料は、熱現像感光材料として極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 処理前の過酷な保存条件においても機能を失うことなく、必要な時には容易に消色することができる着色層を有する感光材料を提供する。

【解決手段】 25°Cでは着色しているが、消色開始温度(T)以上の温度で消色し、且つ、その色の濃度変化が可逆である可逆消色性着色層を支持体上に有する感光材料であって、前記消色開始温度(T)を50°C以上、120°C以下とすることにより、アマチュアの撮影用感光材料のように過酷な保存条件におかれる場合においてもその機能を失うことなく、必要時には容易に消色できる感光材料を得ることができる。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フィルム株式会社